# Beitrag zur p-Toluolsulfonierung von Kohlehydraten.

I. Darstellung und einige physikalische Eigenschaften der 1-Chlor-2,3,4,6-tetratosyl-d-glucose.

II. Über die p-Toluolsulfonierung der Cellulose.

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Stauffer

aus Eggiwil (Bern) und Basel

---

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1941

# Beitrag zur p-Toluolsulfonierung von Kohlehydraten.

I. Darstellung und einige physikalische Eigenschaften der 1-Chlor-2,3,4,6-tetratosyl-d-glucose.

II. Über die p-Toluolsulfonierung der Cellulose.

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Stauffer

aus Eggiwil (Bern) und Basel

---

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1941

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *W. Kuhn* und Dr. *F. Bürki*.

Basel, den 29. April 1941.

Prof. Dr. *W. Kuhn*
Dekan.

Herrn *Hans Stauffer* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 29. April 1941 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 29. April 1941 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Beitrag zur p-Toluolsulfonierung von Kohlehydraten:*
*I. Darstellung und einige physikalische Eigenschaften der 1-Chlor-2, 3, 4, 6-tetratosyl-d-glucose.*
*II. Über die p-Toluolsulfonierung der Cellulose.*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIII, Fasciculus Quartus, 1940.

DEM ANDENKEN
MEINER LIEBEN MUTTER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0100

## Darstellung und einige physikalische Eigenschaften der 1-Chlor-2, 3, 4, 6-tetra-p-toluolsulfonyl-glucose.

### I. Einleitung.

Untersuchungen über die Cellulose-ester der p-Toluolsulfosäure veranlassten uns, diese Versuche auf Glucose zu übertragen. Da der Aufbau der Glucose im Vergleich zu dem der Cellulose einfacher ist, lässt sich auch die entstehende Tosyl-glucose („Tosyl" = p-Toluolsulfonyl)[1]) besser identifizieren.

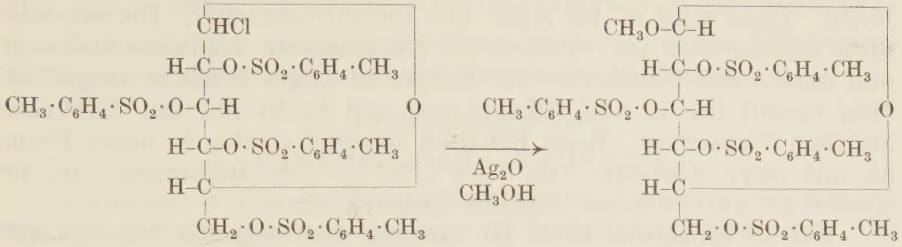
[1]) Vgl. *K. Hess, R. Pfleger*, A. **507**, 48 (1933).

Unsere Absicht war, einen Glucose-ester darzustellen, der möglichst viele Tosylgruppen enthalten sollte. Weniger substituierte Glucose-ester dieser Säure sind bereits bekannt: Aus den entsprechenden Acetonverbindungen wurden von *Freudenberg* und *Ivers*[1]) die 3-Tosyl-*d*-glucose und von *Ohle* und *v. Vargha*[2]) die 6-Tosyl-*d*-glucose isoliert. Ferner sind verschiedene Mischester mit andern Säuren bekannt, von denen einige hier erwähnt seien. *Helferich* und *Klein*[3]) stellten die $\beta$-1,2,3,4-Tetra-acetyl-6-tosyl-*d*-glucose, die $\beta$-1,2,3,6-Tetra-acetyl-4-tosyl-*d*-glucose, *Freudenberg* und *Ivers*[1]) die $\beta$-1,2,4,6-Tetra-acetyl-3-tosyl-*d*-glucose, *Helferich* und *Gootz*[4]) die $\alpha$-1-Tosyl-2,3,4,6-tetra-acetyl-*d*-glucose, *Freudenberg*, *Burkhart* und *Braun*[5]) die 2,4,6-Triacetyl-3-tosyl-*d*-glucose dar. *Hess* und *Kinze*[6]) erhielten aus Tritosyl-stärke durch Abbau mit Eisessig und Bromwasserstoff die $\alpha$-1-Brom-2,3,6-tritosyl-4-acetylglucose. Durch Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid führten sie dieses Bromderivat in die entsprechende Chlorverbindung über. Dieselbe $\alpha$-1-Chlor-2,3,6-tritosyl-4-acetylglucose entsteht auch bei der Einwirkung von Tosylchlorid und Pyridin auf $\alpha,\beta$-2,3,6-Tritosyl-4-acetylglucose.

Ebenso wie bei den Celluloseversuchen liessen wir Tosylchlorid im Überschuss in Gegenwart von Pyridin auf Glucose einwirken. Aus dem Reaktionsgemisch isolierten wir Chlor-tetratosyl-glucose. Da nach den Versuchen von *Hess* und *Kinze*[6]) unter diesen Versuchsbedingungen die aldehydische Hydroxylgruppe in 1-Stellung immer chloriert wird (wie oben erwähnt, bildet sich aus 2,3,6-Tritosyl-4-acetylglucose durch Behandeln mit Tosylchlorid 1-Chlor-2,3,6-tritosyl-4-acetylglucose), muss das Chloratom in unserer Verbindung in der 1-Stellung stehen. Dieselbe Erscheinung beobachteten auch *Colley*[7]) und *Freudenberg* und Mitarbeiter[8]), die durch Einwirkung von Säurechloriden auf Zucker eine Chlorierung der aldehydischen Hydroxylgruppen erhielten. Zur eindeutigen Klärung der Stellung des Chlors tauschten wir es mit Silberoxyd in Methylalkohol gegen die Methoxygruppe aus. Diese Reaktion findet nur in der Wärme statt, was auf eine gewisse Reaktionsträgheit der Chlorverbindung schliessen lässt. (Diese Beobachtung deckt sich mit den Feststellungen von *Hess* und *Kinze*[9]) für die Chlor-tritosyl-acetylglucose.) Es entsteht das $\beta$-1-Methyl-tetratosyl-glucosid.

---

[1]) *K. Freudenberg* und *O. Ivers*, B. **55**, 929 (1922).
[2]) *H. Ohle* und *L. v. Vargha*, B. **62**, 2431 (1929).
[3]) *B. Helferich* und *W. Klein*, A. **450**, 219 (1926); A. **455**, 178 (1927).
[4]) *B. Helferich* und *R. Gootz*, B. **62**, 2788 (1929).
[5]) *K. Freudenberg, O. Burkhart* und *E. Braun*, B. **59**, 719 (1926).
[6]) *K. Hess* und *L. Kinze*, B. **70**, 1139 (1937).
[7]) *Colley*, C. r. **70**, 101 (1870).
[8]) *K. Freudenberg, A. Wolf, E. Knopf* und *S. H. Zaheer*, B. **61**, 1743 (1928).
[9]) *K. Hess* und *L. Kinze*, B. **70**, 1139 (1937).




Im Hinblick auf unsere Versuche mit Cellulose stellten wir die Chlor-tetratosyl-glucose auch in Gegenwart von Magnesiumoxyd dar. Die Tosylierung, die bei der Cellulose unter diesen Umständen nicht gelingt, verläuft bei der Glucose genau gleich wie ohne Magnesiumoxyd.

Die Bestimmung der Lichtabsorption, der Molekularrotation und des Dipolmoments sollten unsere Kenntnis dieser Verbindung erweitern.

## II. Darstellung der 1-Chlor-2, 3, 4, 6-tetratosyl-glucose und ihre Überführung in das β-1-Methyl-2, 3, 4, 6-tetratosyl-glucosid.

### a) 1-Chlor-2, 3, 4, 6-tetratosyl-glucose.

Bei der Darstellung des Glucose-esters der p-Toluolsulfosäure hielten wir uns an die von *Hess* und *Messmer*[1]) gegebene Vorschrift für die Veresterung der Glucose mit Säurechloriden der Fettreihe. Die genannten Autoren lassen das Säurechlorid bei tiefer Temperatur in einer Chloroformlösung in Gegenwart von Pyridin auf Glucose einwirken.

4,4 g (= 1 Mol) wasserfreie Glucose werden in 40 cm³ (= 40 Mol) absolutem Pyridin (über Bariumoxyd destilliert) suspendiert. Dazu gibt man tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 46,9 g (= 10 Mol) Tosylchlorid in 70 cm³ Chloroform. Da Erwärmung auftritt, muss mit Eis gekühlt werden. Dann schüttelt man das Reaktionsgemisch 5 Tage lang bei Raumtemperatur. Die Glucose löst sich dabei nach kurzer Zeit auf.

Zur Aufarbeitung gibt man zum Reaktionsgemisch zunächst 4,5 cm³ (= 10 Mol) Wasser, um das überschüssige Tosylchlorid zu verseifen. Nun schüttelt man die Lösung nacheinander zuerst zehnmal mit normaler Schwefelsäure, dann zweimal mit Natriumcarbonatlösung und schliesslich mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Bei dieser Reinigung geht das Pyridin in die wässerige Lösung.

Nach dem Trocknen der Chloroformlösung über Natriumsulfat dampft man sie im Vakuum ein, wobei eine braune Schmiere zurück-

[1]) *K. Hess* und *E. Messmer*, B. **54**, 499 (1921).

bleibt. Diese wird in der Kälte mit Benzol behandelt. Die entstandene Lösung wird im Vakuum auf ein kleineres Volumen eingeengt und daraus mit Petroläther der Körper als öliges Produkt ausgefällt. Man nimmt ihn in viel Alkohol auf und kocht ihn mit Tierkohle auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheidet er sich in fester Form ab mit einer Ausbeute von 7,1 g = 36%. Zur Reinigung wird er wiederholt aus warmem Alkohol umgeschieden.

Der so erhaltene Ester ist amorph und schmilzt bei 78—80° zu einer hochviskosen Masse, die sich bei dieser Temperatur allmählich zersetzt. Er ist in der Kälte leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Essigsäure-äthylester, Aceton und etwas schwerer in Benzol; in der Wärme auch in Alkohol, aber nur äusserst wenig in Äther.

Man kann die Veresterung auch ohne Chloroform als Lösungsmittel durchführen, man erhält dann aber geringere Ausbeuten.

Bei längerer Reaktionszeit wird ausser dem Chlor in 1-Stellung ein weiteres Chloratom in die Glucose eingeführt. Man erhält die Dichlor-tritosyl-glucose, jedoch stets nur im Gemisch mit dem Monochlorderivat.

Wir wiederholten die Versuche unter Zugabe von 3,5 Mol Magnesiumoxyd auf ein Mol Glucose. Die Veresterung verlief ebenso wie ohne Magnesiumoxyd.

4,762 mg Subst. gaben 8,705 mg $CO_2$ und 1,92 mg $H_2O$
12,289 mg Subst. gaben 14,060 mg $BaSO_4$
11,671 mg Subst. gaben 2,120 mg AgCl

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{34}H_{35}O_{13}S_4Cl$ | Ber. | C | 50,06 | H | 4,33 | S | 15,74 | Cl | 4,35% |
| (814,97) | Gef. | „ | 50,03 | „ | 4,51 | „ | 15,71 | „ | 4,49% |

Die Analyse zeigt, dass der hergestellte Körper die Monochlortetratosyl-glucose ist.

b) *β*-1-Methyl-2,3,4,6-tetratosyl-*d*-glucosid.

Eine Suspension von 2 g 1-Chlor-2,3,4,6-tetratosyl-glucose und 0,6 g Silberoxyd (frisch gefällt) in 50 cm³ absolutem Methylalkohol wurde zehn Tage lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten filtrierten wir den Rückstand von der Lösung ab, wuschen ihn mit weiterem Methylalkohol aus, extrahierten mit heissem Eisessig und trennten vom entstandenen Silberchlorid. Aus der Eisessiglösung fiel beim Abkühlen das *β*-1-Methyl-2,3,4,6-tetratosyl-*d*-glucosid in kleinen Nadeln aus. Zur Reinigung krystallisierten wir es aus Eisessig um. Smp. 177—178°.

5,251 mg Subst. gaben 9,945 mg $CO_2$ und 2,190 mg $H_2O$
11,510 mg Subst. gaben 13,300 mg $BaSO_4$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{35}H_{38}O_{14}S_4$ | Ber. | C | 51,82 | H | 4,73 | S | 15,82% |
| (810,53) | Gef. | „ | 51,65 | „ | 4,67 | „ | 15,87% |

Der Körper ist identisch mit der von *Oldham* und *Rutherford*[1]) aus *β*-Methylglucosid und Tosylchlorid dargestellten Verbindung.

[1]) *J. W. H. Oldham* und *J. K. Rutherford*, Am. Soc. **54**, 366 (1932).

III. Untersuchung einiger physikalischer Eigenschaften.

Wir erhielten Aufklärungen über die Struktur der Chlor-tetratosyl-glucose durch optische und elektrische Messungen.

## A. Lichtabsorption.

### 1. Experimentelle Ausführung.

Zunächst wurde die Lichtabsorption im Vergleich mit der des Methylesters der p-Toluolsulfosäure als Modellkörper bestimmt. Der p-Toluolsulfosäure-methylester wurde nach *Ismailsky* und *Rassorenow*[1]) durch Einwirkung von Natronlauge auf Tosylchlorid und Methylalkohol dargestellt.

Die Absorptionskurve des Glucose-esters zeigt Fig. 1, die des Methylesters Fig. 2.

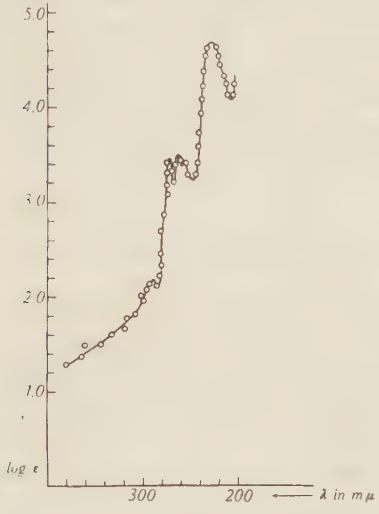



Fig. 1.
Monochlor-tetratosyl-glucose
in Alkohol.

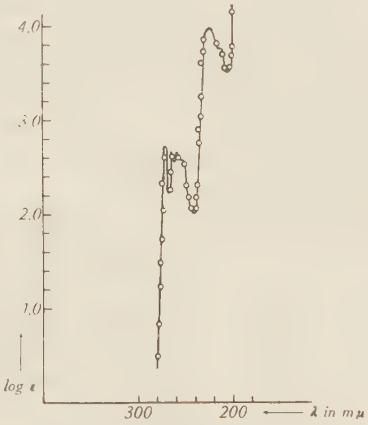



Fig. 2.
Tosylsäure-methylester
in Hexan.

In den Absorptionskurven ist als Ordinate der Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon$ angegeben. $\varepsilon$ erhält man aus dem *Beer-Lambert*'schen Gesetz:

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Die Bestimmung von $\log I_0/I$ geschah hier nach der Methode von *Victor Henri*[2]). Durch Heranziehen des *Schwarzschild*'schen Gesetzes geht das *Beer-Lambert*'sche Gesetz über in:

$$\varepsilon = \frac{n}{c \cdot d} \log_{10} \frac{t}{t_0}$$

[1]) *W. A. Ismailsky* und *B. A. Rassorenow*, C. **1923**, III, 748.
[2]) *V. Henri*, B. **45**, 2819 (1912); **46**, 1804 (1913).

Dabei ist $c$ die molare Konzentration, $d$ die Schichtdicke, $t$ die Belichtungszeit; der Index $_0$ bezieht sich auf das in diesem Bereich nicht selektiv absorbierende Lösungsmittel, die Grösse ohne Index auf die Lösung. $n$ ist die *Schwarzschild*'sche Konstante, sie beträgt im Mittel 0,9.

Der benützte Spektrograph war ein *Hilger*-Instrument mit Quarzoptik; als konstante Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe, die in dem in Frage kommenden ultravioletten Spektralbereich ein kontinuierliches Spektrum aussendet.

## 2. Diskussion.

Aus Messungen von *Henri* und *Schou*[1]), *Kwiecinski* und *Marchlewski*[2]), *Goos*, *Schlubach* und *Schröter*[3]) geht hervor, dass der Glucopyranose-Ring an sich keine Absorption in dem betrachteten Gebiet zeigt, also müssen die Banden durch die Substituenten (Tosylgruppen, Chlor) hervorgerufen sein.

Um den Einfluss der Substituenten schärfer charakterisieren zu können, bestimmten wir die Lichtabsorption eines Modellkörpers (siehe Fig. 2), nämlich des Methylesters der p-Toluolsulfosäure:

in dem die Tosylgruppe einmal vorkommt, die der Glucose-ester viermal enthält.

Die Lichtabsorptionskurve zeigt den gleichen Typus wie die des Glucose-esters, mit dem Unterschied, dass die langwelligste Bande ($\lambda = 290\ \mathrm{m}\mu$) fehlt. Die übrigen Maxima liegen bei den gleichen Wellenlängen, und die langwellige Bande ist ebenso unterteilt wie die mittlere des Glucose-esters. Ein wesentlicher Unterschied ist nur in der Extinktionshöhe zu erkennen.

Die langwelligste Bande des Glucose-esters muss einem Substituenten zuzuordnen sein, den der Methylester nicht aufweist, also dem Chlor. Die übrigen Banden sind der Tosylgruppe

zuzuordnen. Sie können auf Grund der Arbeiten anderer Autoren folgendermassen gedeutet werden:

Beim Benzol treten nach Messungen von *Henri*[4]), *Wolf* und *Herold*[5]) und *Pestemer* und *Gübitz*[6]) zwei Hauptbandensysteme auf,

[1]) *V. Henri* und *S. A. Schou*, Z. physiol. Ch. **174**, 295 (1928).

[2]) *L. Kwiecinski* und *L. Marchlewski*, Z. physiol. Ch. **169**, 300 (1927); Bl. [4]. **43**, 275 (1928); Z. physiol. Ch. **176**, 292 (1928).

[3]) *F. Goos*, *H. H. Schlubach* und *G. A. Schröter*, Z. physiol. Ch. **186**, 148 (1933).

[4]) *V. Henri*, J. phys. rad. **3**, 181 (1922).

[5]) *K. L. Wolf* und *W. Herold*, Z. physikal. Ch. [B], **13**, 201 (1931).

[6]) *M. Pestemer* und *O. Gübitz*, Sitzb. Akad. Wiss. Wien [IIb], **143**, 342 (1934).

von denen das langwelligste in acht Einzelbanden zerfällt. Dieses ist einem Sprung der $\pi$-Elektronen zuzuordnen, dem Kernschwingungen überlagert sind, so dass durch diese Superposition die acht Einzelbanden entstehen. Führt man Substituenten in den Benzolkern ein, z. B. einen Methylrest oder längere Alkylketten, so wird die langwelligste Teilbande stark überhöht und schärfer ausgeprägt, während die übrigen sieben miteinander verschmelzen. Nach den oben genannten Autoren lässt sich dies mit der Theorie der alternierenden Polaritäten erklären. Die Substituenten haben gegenüber dem Benzolkern eine gewisse elektrische Ladung (polare Gruppen); dadurch influenzieren sie in den aromatischen C-Atomen abwechselnd positive und negative Ladungen, die die Kernschwingungen verstärken, weswegen eigentlich die Teilbanden schärfer hervortreten sollten. Bei der langwelligsten Teilbande ist dies auch der Fall. Da aber die Stärke der Polarisation im Benzolkern mit wachsender Entfernung von den Substituenten abnimmt, werden die Oszillationsfrequenzen der weiter entfernt liegenden C-Atome nur wenig untereinander verschieden sein, so dass sie miteinander zu einer breiten Bande verschmelzen, in der man die einzelnen Teilbanden nur noch schlecht oder gar nicht voneinander unterscheiden kann. Daraus folgt, dass die erste Teilbande durch eine Kernschwingung entsteht, die in unmittelbarer Nähe des Alkylsubstituenten vor sich geht. Die gleichen Effekte — scharfes Hervortreten der ersten Teilbande mit höherem Extinktionskoeffizienten und Verwaschung der übrigen Banden — haben wir bei beiden p-Toluolsulfosäureestern.

Nach neueren, vor allem quantenmechanischen Überlegungen stellt aber diese Art der Darstellung nur eine grobe Annäherung an die wahren Verhältnisse dar. Besonders warnt *E. Hückel*[1]) davor, die Ladungsverteilung in substituierten Benzolen schematisch festzulegen, ehe man sie durch genaue Experimente direkt begründen kann. Obgleich man von einer eindeutigen Theorie über den Zusammenhang von Konstitution und Farbe bei dieser Art von Verbindungen noch weit entfernt ist, glaubt doch *G. Kortüm*[2]), näherungsweise Folgendes aussagen zu dürfen: Zu dem oben beschriebenen „induktiven" Effekt kann bei substituierten Benzolen noch der sog. „mesomere" hinzutreten, nämlich dann, wenn der Substituent das $\pi$-Elektronensystem des Benzols erweitert. Das ist dann der Fall, wenn er einsame Elektronenpaare oder Oktettlücken besitzt, so dass mehr „mesomere" Zustände (in der Ausdrucksweise von *B. Eistert*[3])) möglich werden als beim Benzol allein. Unter diesen Bedingungen

[1]) *E. Hückel*, Z. El. Ch. **43**, 842 (1937).

[2]) *G. Kortüm*, Z. physikal. Ch. [B], **42**, 39 (1939).

[3]) *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, Gleichgewicht und „Resonanz", S. 8 (Stuttgart 1938).

soll eine Verwischung der Schwingungsfeinstruktur der langwelligsten Benzolbande eintreten.

Es hat keinen Sinn, im Falle unseres Tosylesters noch nach genaueren Erklärungen zu suchen, denn nach *E. Hückel*[1]) bietet die Theorie der di-substituierten Benzole noch weit mehr Schwierigkeiten als die der mono-substituierten, da schon die induktive Rückwirkung der beiden Substituenten aufeinander noch gar nicht abgeschätzt werden kann.

Die kurzwellige Bande unserer Kurven ist gleichfalls dem Benzolkern zuzuordnen, denn nach *Scheibe*, *Povenz* und *Linström*[2]) hat das Benzol eine zweite Bande zwischen 204 und 189 m$\mu$, die durch den Einfluss von Substituenten bathochrom verschoben wird. Diese Bande entspricht dem kurzwelligen Teil unserer Kurven. Hervorgerufen wird sie nach *Pestemer*, *Langer* und *Manchen*[3]) wahrscheinlich durch höhere Anregungsstufen der $\pi$-Elektronen.

Eine selektive Absorption des Schwefelchromophors ist in diesem Gebiet nicht zu erwarten, da nach Messungen von *Mohler*[4]) die Bande des koordinativ gesättigten Schwefelatoms (Edelgaskonfiguration), wie es im Sulfonsäure-ester vorkommt, kurzwelliger liegt als das der Lösungsmittelspektroskopie erreichbare Gebiet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Lichtabsorption des Glucose-esters seine chemische Formel bestätigt.

## B. Spezifische Drehung.

Eine entscheidende Frage kann jedoch durch die Messung der Lichtabsorption nicht gelöst werden, nämlich die, ob der Ester in $\alpha$-(cis) oder $\beta$-(trans)-Form vorliegt. Einen Hinweis in dieser Richtung gab uns die Messung der spezifischen Drehung.

### 1. Messergebnisse.

Die Messungen wurden mit *Lippich*'s Halbschattenapparat bei Zimmertemperatur ausgeführt, wobei unter Verwendung von Natriumlicht auf gleiche Dämmerung eingestellt wurde.

1. Einwage: $c/2 = 0{,}7381$ g gelöst in 50 cm³ Chloroform;
   Schichtdicke: $d = 2{,}2$ dm;
   gemessene Drehung: $\varphi = 2{,}01^0$;
   spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot \varphi}{d \cdot c} = 61{,}89^0$.
2. Einwage: $c/4 = 1{,}3635$ g gelöst in 25 cm³ Chloroform;
   Schichtdicke: $d = 2{,}2$ dm;
   gemessene Drehung: $\varphi = 7{,}36^0$;
   spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = 61{,}34^0$.

[1]) *E. Hückel.* Z. Physik **72**, 310 (1931).
[2]) *G. Scheibe, F. Povenz* und *C. F. Linström*, Z. physikal. Ch. [B], **20**, 283 (1933).
[3]) *M. Pestemer, T. Langer* und *F. Manchen*, Sitzb. Akad. Wiss. Wien [IIb], **145**, 546 (1936). [4]) *H. Mohler*, Helv. **20**, 1188 (1937).

## 2. Diskussion.

Nach *Hudson*[1]) lässt sich auf Grund der Molekularrotation eines Zuckers mit Hilfe der optischen Superposition entnehmen, ob er in der cis- oder trans-Form vorliegt. Zu diesem Zweck wurden die molekularen Drehungsanteile $A$ und $B$ mit

$$A = \frac{[M]_\alpha - [M]_\beta}{2}$$

und

$$B = \frac{[M]_\alpha + [M]_\beta}{2}$$

aus in der Literatur gefundenen Drehungswerten (siehe Tabelle 1) berechnet. Dabei stellt $A$ den Drehungsanteil vom $C^1$ des Glucosederivates dar und $B$ den Anteil der Restmolekel. $[M]_\alpha$ und $[M]_\beta$ bedeuten die molekularen Drehungen der $\alpha$-(cis-) bzw. der $\beta$-(trans-) Form.

Zusammenstellung der benötigten Literaturzitate.

**Tabelle 1.**

| Nr. | | Mol.-Gew. | Mol.-Drehung in $CHCl_3$ |
|---|---|---|---|
| 1 | $\alpha$-1-Chlor-2,3,4,6-acetyl-*d*-glucose[2]). . | 366,6 | +60 930 |
| 2 | 2,3,4,6-Tosyl-$\beta$-methylglucosid[3]) . . | 811 | − 5 353 |
| 3 | $\alpha$-*d*-Glucose-penta-acetat[4]) . . . . . | 390 | +39 624 |
| 4 | $\beta$-*d*-Glucose-penta-acetat[4]) . . . . . | 390 | + 1 482 |
| 5 | $\alpha$-Methylglucosid[4]) . . . . . | 194 | +30 846 |
| 6 | $\beta$-Methylglucosid[4]) . . . . . | 194 | − 6 596 |

Zur Berechnung von $A$ müssen wir die Drehung eines Esters kennen, der am $C^1$ ein Chloratom hat. Es ist gemäss Angabe 1 die Molekularrotation der $\alpha$-1-Chlor-2,3,4,6-acetylglucose:

$$[M]^1_\alpha = 60\,930 = +A + B'$$

$B'$ berechnet sich aus Messungen an $\alpha$- und $\beta$-Acetylglucose nach Angabe 3 und 4 wie folgt:

$$B' - \frac{[M]^3_\alpha + [M]^4_\beta}{2} = 20\,553, \text{ also}$$

$$\boldsymbol{A} = [M]^1_\alpha - B' = \mathbf{40\,377}$$

Zur Berechnung von $B$ benötigen wir die Drehung eines Glucose-esters, der am $C^2$, $C^3$, $C^4$ und $C^6$ eine Tosylgruppe hat. Die

[1]) *C. S. Hudson*, Bur. Standard. J. Res. **1926**, Nr. **533**, S. 241.
[2]) *D. H. Brauns*, Am. Soc. **47**, 1280 (1925).
[3]) *J. W. H. Oldham* und *J. K. Rutherford*, Am. Soc. **54**, 366 (1932).
[4]) *C. S. Hudson* und *J. K. Dale*, Am. Soc. **37**, 1264 (1915).

Molekularrotation von 2,3,4,6-Tosyl-$\beta$-methylglucosid ist nach Angabe 2:

$$[M]_\beta^2 = -5\,353 = -A' + B$$

$A'$ wird aus $\alpha$- und $\beta$-Methylglucosid nach Angabe 5 und 6 berechnet:

$$A' = \frac{[M]_\alpha^5 - [M]_\beta^6}{2} = 18\,700, \text{ also}$$

$$\boldsymbol{B} = [M]_\beta^2 + A' = \mathbf{13\,347}$$

Die spezifische Drehung der $\alpha$-Form unseres Esters berechnet sich dann folgendermassen:

$$[M]_\alpha = [\alpha]_\alpha \cdot M = 40\,377 + 13\,347 = 53\,724; \; M = 815;$$

$$[\alpha]_\alpha = \frac{+A+B}{M} = \frac{53\,724}{815} = +\mathbf{65{,}9^0}$$

Die spezifische Drehung der $\beta$-Form erhält man entsprechend:

$$[M]_\beta = [\alpha]_\beta \cdot M = -40\,377 + 13\,347 = -27\,030; \; \mathrm{M} = 815;$$

$$[\alpha]_\beta \quad \frac{-A+B}{M} \quad \frac{27\,030}{815} \quad -\mathbf{33^0}$$

Da die gemessene spezifische Drehung $[\alpha]_D = +\mathbf{61{,}89^0}$ beträgt, zeigt sich gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die $\alpha$-Form.

Die *Hudson*'schen Regeln sind jedoch für Glucoside aufgestellt worden und nicht, wie in unserm Fall, für Halogenosen und dürfen daher nicht ohne weiteres auf die Chlor-tetratosyl-glucose übertragen werden. *Freudenberg* und *Kuhn*[1]) konnten nämlich zeigen, dass die optische Aktivität einer Substanz aufs engste mit ihrer Lichtabsorption verknüpft ist. Da aber die Lichtabsorption der Glucose durch die Chlorierung des $C^1$-Atoms nicht wesentlich verändert wird, wird sich auch ihre molekulare Drehung, z. B. im Vergleich mit den Glucosiden, nicht stark ändern, so dass es wohl zulässig ist, die optische Superposition hier heranzuziehen. Der Vergleich des gemessenen Wertes mit dem berechneten für die $\alpha$-Form deutet dann darauf hin, dass der Ester in der $\alpha$-(cis-)Form vorliegt. Aber dieses Resultat ist, wie oben ausgeführt, mit Vorsicht aufzunehmen.

## C. Dipolmoment.

Es erschien uns schliesslich von Interesse, das Dipolmoment des Glucose-esters mit dem des Methylesters zu vergleichen.

### 1. Experimentelle Bestimmung.

Das Dipolmoment $\mu$ wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon$ von Lösungen der Ester bestimmt[2]). Es ist:

$$\mu = 0{,}01237 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{\left\{\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \left(M_2 - \frac{d - d_1}{f_2} \cdot \frac{M_1}{d_1}\right) + \frac{3\,M_1}{d_1(\varepsilon_1+2)^2} \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{f_2}\right\} - \left\{P_E + P_A\right\}} \cdot T \text{ e.s.E.}$$

[1]) *K. Freudenberg* und *W. Kuhn*, B. **64**, 703 (1931).

[2]) *H. Mohler*, Helv. **20**, 1447 (1937).

Darin bedeutet:

$\varepsilon_1$ die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels;
$\varepsilon$ die Dielektrizitätskonstante der Lösung;
$d_1$ die Dichte des Lösungsmittels;
$d$ die Dichte der Lösung;
$M_1$ das Mol.-Gew. des Lösungsmittels;
$M_2$ das Mol.-Gew. der gelösten Substanz;
$f_2$ der Molenbruch der gelösten Substanz;
$P_E$ die Elektronenpolarisation = Molrefraktion;
$P_A$ die Atompolarisation (dafür wurde nach *K. L. Wolf*[1]) 10% der Elektronenpolarisation angesetzt);
$T$ die absolute Temperatur.

Im Zahlenfaktor vor der Wurzel sind nur absolute Konstanten enthalten. Der Koeffizient von $T$ unter der Wurzel stellt die Orientierungspolarisation $P_0$ dar, die sich in einem dipolhaltigen Dielektrikum im elektrischen Feld einstellt.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon$ der Lösung geschah durch die Bestimmung der Kapazität eines Kondensators einmal in Luft, einmal mit der Lösung, denn es ist:

$$C_\varepsilon = \varepsilon \cdot C_0$$

Dieser Flüssigkeitskondensator ist ein Teil eines elektromagnetischen Schwingungskreises, der auf einen zweiten abgestimmt werden kann. Hat man bei ungefülltem Kondensator Frequenzgleichheit erreicht, so werden die Kreise durch Einbringen der Lösung in den Kondensator gegeneinander verstimmt, und es treten Schwebungen auf, die man durch einen Lautsprecher hörbar machen kann. Durch erneute Abstimmung (mit Hilfe von Drehkondensatoren) bringt man die Schwebungen zum Verschwinden. Die Abstimmskala wird mit Hilfe der *Drude*'schen Flüssigkeiten direkt in Dielektrizitätskonstanten geeicht. Zur Erreichung der notwendigen Temperaturkonstanz taucht der Flüssigkeitskondensator in einen Thermostaten, der auf 20,0 $\pm$ 0,1° gehalten wird.

## 2. Messergebnisse.

**Tabelle 2.**

Dipolmoment des Tosylsäure-methylesters.
Lösungsmittel: Benzol ($d_1 = 0{,}8763$; $\varepsilon_1 = 2{,}285$).

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Einwage Ester g | 0,0817 | 0,1922 | 0,2460 | 0,3812 |
| Einwage Benzol g | 18,8060 | 20,9140 | 18,3770 | 18,5610 |
| Mole Ester | 0,0004389 | 0,001033 | 0,001322 | 0,002048 |
| Mole Benzol | 0,2409 | 0,2680 | 0,2355 | 0,2378 |
| Molenbruch $f_2$ | 0,001819 | 0,003838 | 0,005581 | 0,008536 |
| $\varepsilon$ | 2,349 | 2,428 | 2,488 | 2,595 |
| $d$ | 0,8773 | 0,8786 | 0,8798 | 0,8815 |

$P_E$[2]) = 45,4; $P_A = 4{,}5$; $P_0 = 523{,}5$ (Mittelwert). $\mu = \mathbf{4{,}85 \times 10^{-18}}$ **e. s. E.**

[1]) *K. L. Wolf*, Z. physikal. Ch. [B], **2**, 39 (1929).
[2]) Aus den Atomrefraktionen nach *Landolt-Börnstein* (5. Aufl.) berechnet.

Tabelle 3.

Dipolmoment der 1-Chlor-tetratosyl-glucose.
Lösungsmittel: Benzol ($d_1 = 0{,}8763$; $\varepsilon_1 = 2{,}285$).

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Einwage Ester g | 0,2655 | 0,2638 | 0,5400 | 0,4895 |
| Einwage Benzol g | 20,9160 | 19,5850 | 32,2210 | 20,8512 |
| Mole Ester | 0,0003258 | 0,0003237 | 0,0006626 | 0,0006006 |
| Mole Benzol | 0,2680 | 0,2509 | 0,4128 | 0,2672 |
| Molenbruch $f_2$ | 0,001214 | 0,001289 | 0,001602 | 0,002243 |
| $\varepsilon$ | 2,359 | 2,370 | 2,394 | 2,427 |
| $d$ | 0,8800 | 0,8807 | 0,8816 | 0,8834 |

$P_E$[1]) $= 188$; $P_A = 19$; $P_0 = 913$ (Mittelwert). $\mu = \mathbf{6{,}40 \times 10^{-18}}$ **e. s. E.**

## 3. Diskussion.

Vergleicht man das Dipolmoment des Methylesters mit dem des Glucose-esters, so scheint es, als ob im Glucose-ester eine C-Tosylgruppe und die C—Cl-Gruppe (das Moment der C—Cl-Gruppe beträgt nach *Eucken*[2]) $1{,}5 \times 10^{-18}$ e. s. E.) für die Entstehung des Dipolmoments verantwortlich zu machen wären, während die Momente der übrigen Tosylgruppen sich gegenseitig zu kompensieren scheinen. Wir haben versucht, mit Hilfe des Dipolmoments des Methylesters und den heute herrschenden Vorstellungen über den Bau der Glucose das Dipolmoment des Glucose-esters theoretisch zu berechnen, haben jedoch Werte erhalten, die sehr viel kleiner als die gemessenen sind.

## IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde eine Darstellungsweise der 1-Chlor-2,3,4,6-tetratosyl-glucose beschrieben. Durch ihre Überführung in das Tetratosylmethylglucosid wurde bewiesen, dass das Chloratom in 1-Stellung steht.

2. Es wurde gezeigt, dass die Lichtabsorption der Chlor-tetratosyl-glucose mit ihrer chemischen Formel im Einklang steht, wobei die Lichtabsorption des Methylesters der Tosylsäure als Modellkörper verwendet wurde.

3. Auf Grund der Messung der spezifischen Drehung wurde es wahrscheinlich gemacht, dass der Glucose-ester in der $\alpha$-(cis-)Form vorliegt.

4. Die Dipolmomente des Glucose- und des Methylesters wurden gemessen.

Wir danken Herrn Dr. *H. Mohler* bestens für seine Unterstützung bei den Lichtabsorptions- und Dipolmomentmessungen.

[1]) Aus den Atomrefraktionen nach *Landolt-Börnstein* (5. Aufl.) berechnet.
[2]) *A. Eucken*, Grundriss der physikalischen Chemie, S. 509 (Leipzig 1934).

## Über die p-Toluolsulfonierung der Cellulose.

### *Einleitung.*

Es sollte versucht werden, Cellulose-ester der p-Toluolsulfosäure nach verschiedenen Veresterungsmethoden darzustellen. Dabei ergab sich, dass ein gewisser Zusammenhang zwischen Veresterungsmöglichkeit und Abbaugrad der zu veresternden Cellulose zu bestehen scheint. Es konnte aber nicht nachgewiesen werden, ob der Abbau der Cellulose die Vorbedingung für ihre p-Toluolsulfonierung ist oder nur als Nebenvorgang unter den Verhältnissen, die die p-Toluolsulfonierung ermöglichen, gleichfalls verläuft.

p-Toluolsulfosäure-ester = „Tosyl"-ester der Cellulose besitzen schon seit einiger Zeit grosse Bedeutung in der Textilindustrie. Man findet einen solchen Ester zum erstenmal erwähnt in einem Patent der *Agfa* aus dem Jahre 1907[1]), wo er durch Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid = Tosylchlorid auf eine alkalische Lösung von alkalilöslicher Cellulose erhalten wurde. Wichtigkeit bekam die Tosylierung, als man sie zur Herstellung von Immungarn ausnützte. Zur Immunisierung gegen Direktfarbstoffe wird alkalisierte Baumwolle oder Kunstseide in indifferenten Lösungsmitteln in der Wärme mit Tosylchlorid behandelt, wobei eine oberflächliche Veresterung eintritt[2]). Wenn man andererseits nicht alkalisierte Baumwolle unter Zusatz von Pyridin mit Tosylchlorid in der Wärme behandelt, so erhält man nach *Karrer* und *Wehrli*[3]) zwar eine Veresterung, aber keine Immunität. Jedoch können diese Produkte mit Säurefarbstoffen gefärbt werden[4]). Allgemein kann man anstatt mit Pyridin eine Nachbehandlung mit Ammoniak, primären, sekundären oder tertiären Aminen, Hydrazin oder heterocyclischen Basen vornehmen[5]).

[1]) D.R.P. 200334 (1907).

[2]) *Textilwerke Horn*, Brit. P. 195619 (1923); D.R.P. 396926 (1922); Franz. P. 563735 (1923); *Casella*, D.R.P. 346883 (1919); Brit. P. 224502 (1924); *Chem. Werke vorm. Sandoz*, Franz. P. 690280 (1930); D.R.P. 545323 (1929); Franz. P. 604433 (1925); Brit. P. 233704 (1925); D.R.P. 521121 (1929); Brit. P. 241854 (1925); Brit. P. 325961 (1929); Franz. P. 683751 (1930). Die Patente der Textilwerke Horn, die sich auf die Behandlung der Baumwolle mit alkoholischem Alkali und Veresterung mit Tosylchlorid beziehen, sind an die Firma *Sandoz* übergegangen.

[3]) *Tagliani*, J. Soc. Dyers Col. **41**, 165 (1925); Melliand's Textilber. **6**, 425 (1925).

[4]) *Sandoz*, Brit. P. 284358 (1928).

[5]) *P. Karrer*, D.R.P. 438324 (1925); Brit. P. 249842 (1926); D.R.P. 459200 (1925); Brit. P. 263169 (1926).

Dabei entsteht unter Verminderung des Schwefelgehalts und Aufnahme von Stickstoff das Amingarn[1]). Ausser mit Säurefarbstoffen lässt sich dieses Produkt bei nur kurzer Tosylierung auch mit basischen Farbstoffen anfärben.

Eine wissenschaftliche Untersuchung über die Tosylierung der Cellulose wurde zuerst von *Kita, Sakurada* und *Nakashima*[2]) unternommen. Sie stellten den Tosylester dar durch Behandlung von Alkalicellulose mit Tosylchlorid bei Gegenwart von Benzol.

Eingehend wurde die Tosylierung der Cellulose von *Hess* und *Ljubitsch*[3]) untersucht. Da ihre Ergebnisse die Grundlage unserer Arbeit bilden, soll hier etwas ausführlicher darauf eingegangen werden. Diese Autoren nahmen die Veresterung der Cellulose in Gegenwart von Pyridin vor. Dabei erfolgt neben Aufnahme von Tosyl auch Chlorierung und Stickstoffaufnahme. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Schwefelaufnahme gegenüber der Chlor- und Stickstoffaufnahme ab. Verfolgt man bei tiefen Temperaturen die Abhängigkeit der Schwefelaufnahme von der Veresterungszeit, so findet man zuerst ein Ansteigen bis zu einem Maximum bei etwas über zwei Tosyl pro $C_6H_{10}O_5$ und dann ein Absinken zugunsten einer langsamen Chlorierung und Stickstoffaufnahme. Chlorreiche Tosylester (12 % Cl und 1 % N bei einem S-Gehalt von 11 %) wurden durch dreizehntägige Veresterung bei 70° erhalten; diese wiesen jedoch keine stöchiometrischen Verhältnisse zwischen Cl, N und S auf. Die Lösungen dieser Produkte in Pyridin zeigten hohe spezifische Drehungen. Chlorarme Tosylester erhält man allgemein bei tiefen Temperaturen (0—20°). Zu ihrer Darstellung werden die Fasern in Pyridin bei 70° vorbehandelt. Zur Veresterung wendet man auf ein Mol Cellulose 10—15 Mol Tosylchlorid und 40—60 Mol Pyridin an. Bei Verwendung von Kupferseide tritt im Verlauf von drei bis vier Tagen völlige Gelatinierung des Reaktionsgemisches ein, und man erhält Produkte, die in Nitrobenzol, Pyridin und Cyclohexanon löslich sind und ein Filmbildungsvermögen besitzen. Bei natürlichen Fasern tritt zwar eine starke Quellung während der Reaktion auf, die Faserstruktur bleibt jedoch erhalten; sie sind in den erwähnten Lösungsmitteln nur begrenzt quellbar. Alle chlorarmen Produkte enthalten 13,6 bis 14,1 % S, weniger als 0,5 % Cl und ca. 0,7 % N. Die Pyridinlösungen der aus künstlichen Fasern gewonnenen Ester weisen nur eine geringe spezifische Drehung auf.

[1]) *P. Karrer* und *W. Wehrli*, Helv. **9**, 591 (1926); Z. angew. Ch. **39**, 1509 (1926).

[2]) *G. Kita, J. Sakurada* und *T. Nakashima*, Cellulose Industry **2**, 30, 47 (1926); Kunststoffe **17**, 269 (1927); Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **6**, 214 (1927).

[3]) *K. Hess* und *N. Ljubitsch*, A. **507**, 62 (1933).

## Experimenteller Teil.

### A. Veresterungsversuche.

#### 1. Veresterungsversuche mit p-Toluolsulfosäure-anhydrid.

Die bekannten Verfahren zur Darstellung von Tosylestern der Cellulose gehen alle von Tosylchlorid aus. Da dieses Säurechlorid, das bei der Veresterung Chlorwasserstoff abspaltet, auch in Gegenwart von Pyridin wahrscheinlich abbauend auf die Cellulose wirkt, kann eine kinetische Verfolgung des Reaktionsverlaufs, die wir eigentlich vornehmen wollten (siehe S. 646), keinen Aufschluss über den wahren Veresterungsvorgang geben.

Tabelle 1.

| Nr. | Ansatz | Temp. | Druck | Zeit in Tg. | S-Gehalt der Faser | Vorbehandlung |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,5 g Viscose (1 Mol)<br>8,1 g Anhydrid (10 Mol)<br>90 cm³ Pyridin | R.T. | — | 24 | 0 | Pyridin bei 70° |
| 2 | 0,5 g Viscose<br>8,1 g Anhydrid<br>25 cm³ Pyridin | R.T. | 20 Atm. | 36 | 0 | Pyridin bei 70° |

R.T. = Raumtemperatur.

Um das abbauende Säurechlorid zu umgehen, versuchten wir, die Tosylierung der Cellulose mit dem p-Toluolsulfosäure-anhydrid. Da aber schon Veresterungen mit Benzoesäure-anhydrid langsam verlaufen, ist bei p-Toluolsulfosäure-anhydrid eine noch trägere Reaktion zu erwarten. Prinzipiell ist jedoch bei Veresterungsversuchen mit Anhydrid eher ein positives Resultat möglich als bei solchen mit der freien Säure.

Die im Vakuum bei 70° getrocknete Viscose wurde in Pyridin bei 70° 24 Stunden lang vorbehandelt und dann in eine Lösung von p-Toluolsulfosäure-anhydrid in absolutem Pyridin gebracht. Wir verwandten Pyridin zur Vorbehandlung und als Reaktionsmedium in der Annahme, dass dieses die Zugänglichkeit der Faser für die grosse p-Toluolsulfosäure-anhydrid-Molekel verbessere. Da *Bernoulli*, *Schenk* und *Rohner*[1]) bei der Benzoylierung der Cellulose durch Anwendung von höheren Drucken grössere Veresterungsgrade erhielten, führten wir den Ansatz 2 im Autoklaven aus, in den wir Stickstoff bis zum Druck von 20 Atm. einleiteten. Nach der Reaktion wurde die Faser 24 Stunden lang mit Methanol extrahiert.

Wir erhielten trotz der langen Reaktionszeit und des hohen Druckes keine Veresterung der Faser (Tabelle 1).

[1]) *A. L. Bernoulli, M. Schenk* und *F. Rohner*, Helv. **17**, 899 (1934).

## 2. Veresterungen mit Tosylchlorid.

### a) nach der Methode von *Hess* und *Ljubitsch*.

Um Tosylester der Cellulose mit Tosylchlorid darzustellen, hielten wir uns im ganzen an die Arbeitsweise von *Hess* und *Ljubitsch*[1]). Wir liessen auf Viscose, wie oben mit Pyridin bei 70° vorbehandelt, Tosylchlorid bei Raumtemperatur einwirken. Tabelle 2 gibt die Ansatzverhältnisse und die Analysenergebnisse wieder.

**Tabelle 2.**

| Nr. | Ansatz | Druck | Zeit in Tg. | Vorbehandlung | Ausbeute | Tosylcellulose % S | % Cl | % N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 2 g Viscose (1 Mol)<br>23,5 g Tosylchlorid (10 Mol)<br>39,0 g Pyridin (40 Mol) | — | 4 | NaOH<br>Pyridin | 4,1 g | 13,84 | 0,93 | Spur |
| 4 | 2 g Viscose<br>23,5 g Tosylchlorid<br>39,0 g Pyridin | 20 Atm. | 4 | Pyridin | 4,1 g | 14,35 | 0,29 | Spur |
| 5 | 2 g Viscose (1 Mol)<br>35,3 g Tosylchlorid (15 Mol)<br>59 g Pyridin (60 Mol) | — | 354 | Pyridin | 4,0 g | 13,01 | 6,60 | Spur |

In Ansatz 3 wurde im Unterschied zu den Versuchen von *Hess* zuerst eine Stunde lang eine Vorquellung der Faser in 10-proz. Natronlauge vorgenommen, die Faser hierauf völlig alkalifrei gewaschen und das Wasser durch Pyridin verdrängt. In Ansatz 4 wandten wir erhöhten Druck an, in Ansatz 5 setzten wir die Veresterung während einer sehr langen Zeit fort.

In allen drei Fällen trat nach einigen Stunden starke Quellung der Faser ein; nach drei bis vier Tagen war das Reaktionsgemisch völlig gelatiniert. Ansatz 5 verfärbte sich im Lauf der Zeit schwarzbraun.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmasse in jedem Fall unter starkem Rühren in Wasser eingetragen, wobei die Ester in zusammenhängenden, faserartigen Gebilden ausfielen. Sie wurden dann mit Methanol 24 Stunden lang extrahiert. Nach dem Trocknen konnte man sie im Mörser pulverisieren. Da der aus Ansatz 5 erhaltene Ester bräunlich verfärbt war, wurde er in Pyridin gelöst und nochmals gefällt.

[1]) *K. Hess* und *N. Ljubitsch*, A. **507**, 62 (1933).

Die Analyse der so erhaltenen Produkte ergab ebenso wie bei *Hess* und *Ljubitsch*, dass neben der Aufnahme von zwei Tosylgruppen pro $C_6H_{10}O_5$ eine Chlor- und eine geringe Stickstoff-Aufnahme stattgefunden hat. Weder durch die Vorquellung mit 10-proz. Natronlauge (Ansatz 3), noch durch die Verwendung von erhöhtem Druck (Ansatz 4) gelangten wir zu wesentlich anderen Estern. Bei langer Veresterungszeit (Ansatz 5) erhielten wir gleichfalls eine Zunahme des Chlor- und eine schwache Abnahme des Schwefelgehalts.

Die Ester lösen sich in Pyridin, Nitrobenzol, Cyclohexanon, aber auch in geringem Masse in Dioxan, nämlich bei 20° 23 mg Ester in 100 cm³ Dioxan. Diese Tatsache ermöglichte es uns, das Absorptionsspektrum aufzunehmen und das Dipolmoment zu messen (siehe Anhang).

Durch Abdunstenlassen des Dioxans bei Raumtemperatur erhielten wir aus der Lösung einen klaren, durchsichtigen Film, der etwas spröde ist.

b) Veresterungsversuche mit kleinen Tosylchloridmengen.

*Hess* und *Ljubitsch* verwandten bei ihren Veresterungen in Gegenwart von Pyridin 10—15 Mol Tosylchlorid auf ein Mol Cellulose, wenn sie bei Raumtemperatur arbeiteten, und 6 Mol Tosylchlorid, wenn sie bei höheren Temperaturen veresterten. Da es zu einer vollständigen Veresterung theoretisch nur dreier Mol Säurechlorid auf ein Mol Cellulose bedarf, versuchten wir, die Tosylierung mit 3, 4 und 5 Mol Tosylchlorid auf ein Mol Cellulose durchzuführen. Um gleichzeitig den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen, wurden die Versuche sowohl bei Raumtemperatur wie in denselben Ansätzen bei 90° durchgeführt (siehe Tabelle 3, S. 632).

Die im Vakuum bei 70° getrocknete Viscose wurde mit der angegebenen Menge absolutem Pyridin versetzt und nach einer Stunde eine Lösung von Tosylchlorid in Nitrobenzol zugegeben. Die Ansätze 6b, 7b und 8b wurden in einen auf 90° geheizten Thermostaten gebracht. Ansatz 9 führten wir im Autoklaven wie oben unter 20 Atm. Druck durch. Nach 14 Tagen wurde die Cellulose abgenutscht, mit Nitrobenzol nachgewaschen und mit Methanol 24 Stunden lang extrahiert. Die Nitrobenzollösung wurde unter Rühren in Alkohol gegossen.

Die Versuche, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, ergaben auch bei Anwendung von hohem Druck keine Veresterung. Der Faserverband blieb erhalten. Aus der Nitrobenzollösung konnten keine Produkte ausgefällt werden.

Bei höheren Temperaturen erhielten wir nur eine geringe Veresterung der Faser (2,2 % S) bei Anwendung von 5 Mol Tosylchlorid auf 1 Mol Cellulose (Ansatz 6b). Die Faser war in allen Fällen stark geschwächt und braun verfärbt. Aus den Nitrobenzollösungen konn-

ten Spuren eines braunen Produktes ausgefällt werden, die nach Extraktion mit Methanol einen geringen Schwefelgehalt aufwiesen.

Tabelle 3.

| Nr. | | Ansatz | Druck | Temp. | S-Gehalt des Faserrückst. |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | a | 2 g Viscose (1 Mol)<br>11,7 g Tosylchlorid (5 Mol) | — | R.T. | 0 |
| | b | 7,8 g Pyridin (8 Mol)<br>50 cm³ Nitrobenzol | | 90° C | 2,20% |
| 7 | a | 2 g Viscose (1 Mol)<br>9,4 g Tosylchlorid (4 Mol) | — | R.T. | 0 |
| | b | 7,8 g Pyridin (8 Mol)<br>50 cm³ Nitrobenzol | | 90° C | 0 |
| 8 | a | 2 g Viscose (1 Mol)<br>7,1 g Tosylchlorid (3 Mol) | — | R.T. | 0 |
| | b | 7,8 g Pyridin (8 Mol)<br>50 cm³ Nitrobenzol | | 90° C | 0 |
| 9 | | 2 g Viscose (1 Mol)<br>11,7 g Tosylchlorid (5 Mol)<br>7,8 g Pyridin (8 Mol)<br>100 cm³ Benzol | 20 Atm. | R.T. | 0 |

### 3. Veresterungen mit Säurechlorid und Pyridin in Gegenwart von Magnesiumoxyd.

Bei Veresterungen wird intermediär Chlorwasserstoff gebildet. Dieser wird zwar vom anwesenden Pyridin gebunden, aber da er trotzdem bis zu einem gewissen Grad dissoziiert ist[1]), wirkt er wahrscheinlich abbauend auf die Cellulose. Um dies zu verhindern, fügten wir Magnesiumoxyd hinzu, das ungelöst bleibt und dadurch mit den übrigen Komponenten ein heterogenes System bildet. Wenn die Veresterung beginnt, entstehen Magnesiumchlorid und Wasser, so dass der Chlorwasserstoff aus der homogenen Reaktionsphase entfernt ist. Da in einem Mol Cellulose maximal drei Hydroxylgruppen verestert werden können, entstehen höchstens 3 Mol Chlorwasserstoff. Um diesen zu binden, braucht man mindestens 1,5 Mol Magnesiumoxyd, wir verwandten es aber stets in grösserem Überschuss. Auf 1 Mol Cellulose werden dann ferner maximal 1,5 Mol Wasser frei, die bei Gegenwart von Pyridin höchstens 1,5 Mol Tosylchlorid verseifen

[1]) *M. Hlasko*, Roczniki Chem. **17**, 11 (1937). — C. **1937**, II, 1150.

würden. Da wir Tosylchlorid stets in grossem Überschuss anwandten, müsste diese Reaktion doch möglich sein, wenn man den eben beschriebenen Verlauf voraussetzt.

Tabelle 4.

| Nr. | Ansatz | Druck | Zeit in Tg. | Faserrückst. Gew. | Faserrückst. S-Geh. | Pyridinlösl. Teil Gew. | Pyridinlösl. Teil S-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 2 g Viscose (1 Mol) 23,5 g Tosylchlorid (10 Mol) 39 g Pyridin (40 Mol) 2 g MgO (4 Mol) | — | 4 | 2,0 g | 0 % | 0,05 g | 13,55 % |
| 11 | wie Nr. 10 | 25 Atm. | 6 | 2,0 g | 0 % | Spur | — |

Über die gemachten Versuche gibt Tabelle 4 Aufschluss. Die Viscose wurde nach dem Trocknen im Vakuum 24 Stunden lang bei 70° in Pyridin vorgequollen. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur in Ansatz 10 geschüttelt, in 11 gerührt. Nach der Reaktion war die Faser stark gequollen, aber erhalten. Zur Aufarbeitung filtrierten wir Faser und Magnesiumoxyd von der Pyridinlösung ab und wuschen sie mit Pyridin aus. Um die Faser von Magnesiumoxyd zu befreien, wurde sie kurz in Wasser getaucht und anschliessend erst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser ausgewaschen; endlich extrahierten wir sie 24 Stunden lang mit Methanol. Die Pyridinlösung wurde unter starkem Rühren in Wasser eingetragen, wobei der gelöste Teil ausfiel; wir extrahierten ihn in gleicher Weise mit Methanol.

Die Analyse ergab, dass die Faser auch bei Anwendung hoher Drucke unverestert blieb. In der Lösung fanden sich nur Spuren veresterter Produkte.

Um den Einfluss des Chlorwasserstoffs auf die Veresterung genauer zu bestimmen, nahmen wir die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die Cellulose und die eigentliche Veresterung voneinander getrennt vor. Wir behandelten zunächst die Viscose mit chlorwasserstoffhaltigem Pyridin (wasserfrei), um einen Abbau der Cellulose durch die dissoziierte Säure der Veresterung vorwegzunehmen. In der zweiten Reaktionsphase gaben wir Magnesiumoxyd hinzu, um den Chlorwasserstoff zu neutralisieren, und veresterten dann mit Tosylchlorid unter Zugabe von weiterem Magnesiumoxyd. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5, S. 634.

Die wie üblich mit Pyridin vorbehandelte Viscose wurde vier Tage lang mit einer Lösung von getrocknetem Pyridin-hydrochlorid in Pyridin geschüttelt. Dann versetzten wir die Reaktionsmasse mit Magnesiumoxyd und veresterten mit Tosylchlorid unter Schütteln.

Tabelle 5.

| Nr. | Ansatz | Zeit in Tg. | Faserrückst. S-Gehalt | In Pyridin lösl. Teil Menge | In Pyridin lösl. Teil S-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|
| 12 | 1. Phase: 2 g Viscose (1 Mol), 1,4 g $C_5H_5NHCl$ (1 Mol HCl), 38 g Pyridin (39 Mol) | 4 | 0,88% | Spur | 10,2% |
| | 2. Phase: 3,5 g MgO (7 Mol), 23,5 g Tosylchlorid (10 Mol) | 4 | | | |
| 13 | 1. Phase: 2 g Viscose (1 Mol), 4,3 g $C_5H_5NHCl$ (3 Mol HCl), 36 g Pyridin (37 Mol) | 4 | 4,42% | Spur | nicht analys. |
| | 2. Phase: 3,5 g MgO (7 Mol), 23,5 g Tosylchlorid (10 Mol) | 4 | | | |

Die Faser war hinterher wieder stark gequollen, blieb jedoch intakt. Die Aufarbeitung geschah wie bei den Ansätzen der Tabelle 4.

Wir erhielten in beiden Ansätzen eine Gewichtszunahme der Faser und eine, wenn auch geringe Veresterung. Aus der Pyridinlösung konnte in beiden Fällen eine Spur eines stärker veresterten Produkts ausgefällt werden.

### 4. Veresterungsversuche bei abgebauten Cellulosen.

Die in Abschnitt 3 beschriebenen Versuche könnten darauf schliessen lassen, dass der Abbaugrad der Cellulose bei ihrer Veresterung eine wichtige Rolle spielt. Während dort der Abbauvorgang während oder direkt vor der Veresterung geschah, gingen wir bei den folgenden Ansätzen von Hydrocellulosen verschiedenen Abbaugrades, d. h. verschiedener Kettenlänge aus und schritten dabei in unsern Versuchen bis zur Cellobiose und Glucose.

### a) Veresterung der Hydrocellulosen.

Tabelle 6 zeigt die vorgenommenen Ansätze. Die Hydrocellulose wurde wie die Viscose vorbehandelt und in der üblichen Weise bei Gegenwart von Magnesiumoxyd unter Schütteln bei Raumtemperatur vier Tage lang verestert.

Tabelle 6.

| Nr. | Ansatz | Cu-Zahl der Cell. | In Pyridin lösl. Ester | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Gewicht in g | Ausbeute in % | S-Gehalt in % |
| 10 | siehe Tab. 4 | 3,48 | 0,05 | 0,9 | 13,55 |
| 14 | 2 g Hydrocellulose (1 Mol)<br>23,5 g Tosylchlorid (10 Mol)<br>39 g Pyridin (40 Mol)<br>2 g MgO (4 Mol) | 14,66 | 0,4 | 6,9 | 16,51 |
| 15 | wie Ansatz 14 | 17,90 | 0,8 | 13,8 | 14,06 |
| 16 | wie Ansatz 14 | 29,39 | 1,4 | 24,2 | 14,40 |
| 17 | wie Ansatz 14 | 36,50 | 0,9 | 15,5 | 15,92 |

Zur Aufarbeitung wurde die hochviscose Reaktionsmasse zunächst mit etwas Pyridin verdünnt und geschüttelt und dann vom Magnesiumoxyd und der unveränderten Hydrocellulose abfiltriert. Die Pyridinlösung trugen wir unter starkem Rühren in Äthanol ein, wobei die veresterten Produkte ausfielen. Nach dem Abfiltrieren wurden sie 24 Stunden lang mit Methanol extrahiert und anschliessend getrocknet. Den Hydrocelluloserückstand befreiten wir durch verdünnte Salzsäure vom Magnesiumoxyd, wuschen ihn mit Wasser und extrahierten ihn schliesslich mit Methanol.

Die Analyse der Rückstände zeigte, dass in keinem Fall eine Veresterung erfolgt war. Dagegen fanden wir, dass die aus den Pyridinlösungen ausgefällten Körper mit steigender Cu-Zahl des Ausgangsmaterials an Gewicht bis zu einem Maximum zunahmen und dann wieder abfielen. Der Schwefelgehalt schwankte dabei zwischen 14,06 % und 16,51 %, also von etwas weniger bis etwas mehr als drei Mol Tosylsäure pro $C_6H_{10}O_5$.

Die Ester wurden nach *Hess* und *Ljubitsch*[1]) qualitativ auf Chlor geprüft. Sie ergaben in einer Pyridinlösung auf Zusatz von Natronlauge eine Rotfärbung, woraus auf Chlorgehalt der Ester geschlossen werden muss.

[1]) *K. Hess*, und *N. Ljubitsch*, A. **507**, 62 (1933).

### b) Veresterung der Cellobiose.

Die Cellobiose stellt beim hydrolytischen Abbau das zweitletzte Glied der Celluloseabbauprodukte dar; sie besteht noch aus zwei Glucoseresten. Die mit ihr vorgenommenen Veresterungen sind aus Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 7.

| Nr. | Ansatz | Temp. | Zeit in Tg. | Ausbeute in g | Analyse |
|---|---|---|---|---|---|
| 18 | 3,4 g Cellobiose (1 Mol)<br>70 cm³ Pyridin<br>40 cm³ Chloroform<br>23,2 g Tosylchlorid (12 Mol) | −15° bis R.T. | 30 | 1,5 | 50,05% C<br>4,40% H<br>13,41% S<br>4,96% Cl |
| 19 | 4,2 g Cellobiose (1 Mol)<br>150 cm³ Pyridin<br>23,5 g Tosylchlorid (12 Mol)<br>5 g MgO (10 Mol) | R.T. | 4 | 2,1 | 49,87% C<br>4,71% H<br>13,14% S<br>5,49% Cl |

In Ansatz 18 suspendierten wir die Cellobiose in Pyridin und gaben bei −15° unter Rühren tropfenweise die Chloroformlösung des Tosylchlorids hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht. Es wurde während der Reaktionsdauer geschüttelt. Die Cellobiose nahm nicht vollständig an der Reaktion teil, ein gewisser Prozentsatz blieb ungelöst.

In Ansatz 19 wurde kein Chloroform verwandt, aber Magnesiumoxyd hinzugegeben zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs. Ferner wurde hier durchgehend bei Raumtemperatur gearbeitet.

Die Aufarbeitung nahmen wir in beiden Fällen in analoger Weise wie bei der Glucose[1]) vor. Die Ester wurden wiederholt aus Alkohol umgeschieden. Dabei fielen sie ölig aus, erstarrten aber sofort. Sie sind etwas gelblich verfärbt und beginnen bei 92° zu schmelzen.

Sie scheinen keinen einheitlichen Körper darzustellen. Ihre Zusammensetzung kommt am nächsten einer Monochlor-tetratosyl-cellobiose, daneben scheint auch das Dichlorderivat in geringer Menge zu entstehen. Für die erstere wäre die theoretische Zusammensetzung:

49,11% C 4,64% H 13,12% S 3,63% Cl

Für einen Dichlor-tetratosyl-cellobiose-ester ergäbe sich:

48,20% C 4,64% H 12,88% S 7,12% Cl

[1]) *A. L. Bernoulli* und *H. Stauffer*, Helv. **23**, 615 (1940).

Im Gegensatz zu andern Veresterungen, wie z. B. den Acetylierungen, werden also nicht alle acht Hydroxylgruppen besetzt, sondern es werden nur vier Tosylgruppen und ein bis zwei Chloratome eingeführt. Diese Veresterungen mit und ohne Magnesiumoxyd ergeben gleiche Resultate.

### c) Veresterung der Glucose.

Wir führten schliesslich die Veresterung auch beim letzten Glied der Celluloseabbaureihe, der Glucose, durch. Darüber ist in einer früheren Arbeit[1]) ausführlich berichtet worden. Es gelingt hier, alle fünf Hydroxylgruppen auch bei Gegenwart von Magnesiumoxyd zur Reaktion zu bringen, durch Einführung von vier Tosylgruppen und einem Chlor in der 1-Stellung.

## 5. Veresterung mit Benzoylchlorid und Pyridin in Gegenwart von Magnesiumoxyd.

Um den Einfluss des Magnesiumoxyds auf die Celluloseveresterung noch näher kennen zu lernen, führten wir die Benzoylierung der Cellulose mit dem Säurechlorid in Gegenwart von Pyridin mit und ohne Magnesiumoxyd durch. Die Ergebnisse ersieht man aus Tabelle 8.

Tabelle 8.

| Nr. | Ansatz | Celluloserückst. Gewicht | Celluloserückst. % Benzoesäure | In Pyridin lösl. Teil Gewicht |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 1,6 g Viscose (1 Mol)<br>14 g Benzoylchlorid (10 Mol)<br>50 cm³ Pyridin | 1,8 g | 31,75 | 0,3 g |
| 21 | 1,6 g Viscose<br>14 g Benzoylchlorid<br>50 cm³ Pyridin<br>2 g MgO | 1,8 g | 17,92 | 0,2 g |

Wir veresterten die in Pyridin vorgequollene Viscose mit Benzoylchlorid in gleicher Weise wie mit Tosylchlorid. Die Reaktionsmasse wurde bei Raumtemperatur 7 Tage lang geschüttelt. Der Faserverband blieb in beiden Fällen intakt, die Faser war jedoch bei Ansatz 20 stark geschwächt.

Es zeigt sich, dass hier in Gegenwart von Magnesiumoxyd auch eine Veresterung stattfindet, wenn sie auch viel geringer ist als im magnesiumoxydfreien Ansatz.

[1]) *A. L. Bernoulli* und *H. Stauffer*, Helv. **23**, 615 (1940).

### 6. Veresterungsversuch bei behinderter Quellung.

In allen bisher geschilderten Versuchen war die Veresterung der Cellulose durch Quellung mit Hilfe von Pyridin erleichtert worden. Nun sollte geprüft werden, ob sich die Reaktion auch durchführen liess, wenn die Quellung soweit wie möglich unterbunden wurde. Da das Pyridin, dessen Anwesenheit unbedingt nötig ist, auf jeden Fall eine Quellung hervorruft, gaben wir ausserdem Benzol in grossem Überschuss hinzu, um die Quellung wieder rückgängig zu machen. Tabelle 9 zeigt das Resultat.

Tabelle 9.

| Nr. | Ansatz | Temp. | Zeit in Tg. | Rückstand Gew. | Rückstand % S | gelöst. Teil Gewicht |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 22 | 2 g Viscose<br>23,5 g Tosylchlorid<br>50 cm³ Pyridin<br>200 cm³ Benzol | R.T. | 87 | 2 g | 0 | 0 |

Die Veresterung wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Der Faserverband war hinterher vollkommen zerstört, was beweist, dass die Cellulose in hohem Masse abgebaut wurde. Die Aufarbeitung geschah in der Weise, dass wir den Celluloserückstand abfiltrierten und mit Methanol extrahierten. Aus der Benzollösung dampften wir zuerst das Benzol im Vakuum ab und versetzten die zurückbleibende Pyridinlösung mit Wasser. Dabei wurde das überschüssige Tosylchlorid verseift. Ein Ester fiel nicht aus. Der Rückstand war ebenfalls unverestert.

Das Ergebnis dieses Versuchs weist nicht in eindeutiger Weise darauf hin, dass wirklich die behinderte Quellung für das Ausbleiben der Tosylierung verantwortlich zu machen ist. Denn durch die Gegenwart des Benzols wird der Abbau der Cellulose möglicherweise auf andere Art vor sich gehen als bei den vorher beschriebenen Versuchen, und durch die grossen Verdünnungen des Tosylchlorids und des Pyridins im Benzol muss die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst werden.

## B. Allgemeine Bemerkungen zur Versuchsmethodik.

### 1. Ausgangsmaterialien.

Viscose. Wir verwendeten ausschliesslich regenerierte Cellulose, da diese einheitlicher gebaut ist als die natürliche Faser und damit die zu untersuchenden Reaktionen unter definierteren Bedingungen verlaufen. Wir wählten eine reine, entschwefelte, ungeseifte

*Agfa*-Viscose-Kunstseide[1]) mit einem Titer von 100 Deniers[2]). Der Feuchtigkeitsgehalt wurde zu 9—10 % bestimmt.

Hydrocellulose. Um Cellulosen mit verschiedener Kettenlänge darzustellen, bauten wir die Viscose durch Salzsäure ab.

90 g Viscose wurden in 4 Liter Salzsäure (d = 1,204) bei Raumtemperatur gelöst. Dieser Lösung wurden zu verschiedenen Zeiten Anteile entnommen und die Hydrocellulose in überschüssigem Wasser ausgefällt (siehe Tabelle 10). Sie wurde wiederholt mit destilliertem Wasser gespült, dann abfiltriert, nochmals gründlich mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte, und anschliessend mit Alkohol und Äther getrocknet. Hierauf wurde die Kupferzahl der Präparate bestimmt (siehe S. 640). Diese ist ein Mass des Reduktionswerts und gibt an, wie weit der hydrolytische Abbau der Cellulose fortgeschritten ist.

Tabelle 10.

| Nr. | Volum. d. entnom. Fraktion in $cm^3$ | Reakt. Zeit in Stdn. | Gew. d. ausgef. Cellul. in g | Ausbeute in % | Cu-Zahl |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 400 | 0,25 | 5,2 | 54 | 14,66 |
| 2 | 400 | 1,25 | 4,0 | 42 | 17,90 |
| 3 | 800 | 2,25 | 2,6 | 14 | 29,39 |
| 4 | 2400 | 3,25 | 5,4 | 11 | 36,50 |

Cellobiose. Ausgangsprodukt für die Cellobiose war das Cellobiose-octoacetat, das wir nach *Hess* und *Friese*[3]) durch acetolytischen Abbau der Cellulose darstellten.

200 g Verbandwatte wurden mit einem Gemisch von 750 $cm^3$ Eisessig, 750 $cm^3$ Essigsäure-anhydrid und 80 $cm^3$ konz. Schwefelsäure 13 Tage lang in einem Thermostaten bei 30° behandelt. In dieser Zeit krystallisierte das Cellobiose-octoacetat aus. Die Ausbeute betrug 98 g mit einer spez. Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 45{,}2°$ und dem Schmelzpunkt 220°.

Die Octoacetyl-cellobiose verseiften wir nach *Zemplén*[4]).

90 g Cellobiose-octoacetat wurden in Chloroformlösung unter Kühlung mit Natriummethylat und Eiswasser verseift. Nachdem die Essigsäure neutralisiert und die Chloroformschicht abgetrennt worden war, wurde die wässerig-alkoholische Lösung im Vakuum eingeengt. Den zurückbleibenden Sirup nahmen wir in Alkohol auf,

[1]) Das Material wurde uns von der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

[2]) Der Titer gibt an, wieviel g 9000 m Seide wiegen; die Einheit heisst Denier.

[3]) *K. Hess* und *H. Friese*, A. **456**, 38 (1927).

[4]) *G. Zemplén*, B. **59**, 1258 (1926).

wobei die Cellobiose auskrystallisierte. Die Ausbeute betrug 41 g, der Schmelzpunkt 223°.

p-Toluolsulfosäure-anhydrid. Zur Darstellung benützten wir mit Erfolg die von *Fichter* und *Stocker*[1]) für die Darstellung des Benzosulfosäure-anhydrids vorgeschlagene Methode.

25 g p-Toluolsulfosäure (mit 1 Mol Krystallwasser) wurden nach gründlichem Trocknen über Phosphorpentoxyd mit 135 g reinem Thionylchlorid (das ist das 15-fache der theoretischen Menge) 30 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit Eiswasser versetzt, das abgeschiedene Produkt mehrmals mit Eiswasser zerrieben und dann auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Ausbeute betrug 19 g = 87% d. Th. Der Körper wurde durch Umkrystallisieren aus absolutem Äther gereinigt. Wir erhielten dabei Krystalle vom Smp. 125°.

p-Toluolsulfochlorid-Tosylchlorid. Wir verwandten ein säurefreies Präparat von *Merck* mit dem Smp. 69°.

Absolutes Pyridin. Das Pyridin wurde über Bariumoxyd getrocknet und im Vakuum über Bariumoxyd destilliert. $Sdp._{11\,mm}$ 22,5°.

## 2. Analytisches.

### a) Bestimmung der Kupferzahl.

Zur Bestimmung der sog. „korrigierten Kupferzahl" benützten wir die Methode von *Schwalbe-Hägglund*[2]). Das aus der *Fehling*'schen Lösung abgeschiedene Kupfer(I)-oxyd wurde in saurer Lösung mit Eisen(III)-sulfat umgesetzt, das entstehende Eisen(II)-sulfat bestimmten wir titrimetrisch mit einer Kaliumpermanganatlösung.

### b) Bestimmung des Veresterungsgrades.

Da eine Bestimmung des Veresterungsgrades durch Verseifung bei den aromatischen Sulfosäure-estern der Cellulose nicht möglich[3]) ist, musste zur Schwefelbestimmung gegriffen werden. Dazu arbeiteten wir ein einfaches Verfahren aus[4]), da die sonst üblichen Methoden verhältnismässig langwierig sind.

### *Diskussion der Ergebnisse.*

Wie schon im experimentellen Teil erwähnt, haben wir bei unseren Versuchen ausschliesslich mit regenerierter Cellulose gearbeitet, und zwar aus nachstehenden Gründen. Wir gingen von der heute wohl allgemein geltenden Annahme aus, dass künstliche Cellulosefasern in struktureller Beziehung einheitlicher und einfacher gebaut sind als native Cellulosefasern, die sich aus einem Agglomerat von Komplexen mit ungestörter Krystallgitterordnung und Lagen nicht gittermässig geordneter Molekel- bzw. Kettengruppen zusammensetzen[5]). Regenerierte Cellulosefasern sind ausserdem bedeutend adsorptions- und reaktionsfähiger, da bei ihnen eher ein reiner

[1]) *F. Fichter* und *E. Stocker*, Helv. **7**, 1072 (1924).

[2]) *C. G. Schwalbe, E. Hägglund*, Chem. Betriebskontrolle i. d. Zellstoff- und Papierindustrie (Modifikation *G. Bertrand*), S. 383 (1931).

[3]) *J. Sakurada* und *T. Nakashima*, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **6**, 214 (1927).

[4]) *A. L. Bernoulli* und *H. Stauffer*, Z. anal. Ch. **113**, 340 (1938).

[5]) *W. Schramek*, Papierfabrikant **1938**, 226; *T. Lieser*, A. **528**, 276 (1937).

micellarer (gittermässiger) Aufbau ohne Beimengung makromolekularer, ungeordneter Fibrillen vorausgesetzt werden kann.

Es ist uns nicht gelungen, die Bedingungen, unter denen die Cellulose tosyliert wird, von denen, unter denen ein Abbau stattfindet, zu trennen. Eine erste Prüfung unserer Versuche scheint im Gegenteil darauf hinzudeuten, dass die Tosylierung unmöglich ist, wenn die Cellulose nicht während der Reaktion abgebaut wird oder schon von vornherein im abgebauten Zustand vorgelegen hat. Wenn man diese Annahme als Arbeitshypothese zunächst einmal zugrunde legt, so lassen sich die experimentellen Ergebnisse in folgendes Bild einordnen:

1. p-Toluolsulfosäure-anhydrid wirkt nicht abbauend auf die Cellulose, und es findet tatsächlich keine Veresterung statt (siehe Tabelle 1, S. 629), auch nicht bei langer Reaktionszeit und unter hohen Drucken. Dass ein Anhydrid an sich eine Veresterung hervorrufen kann, zeigen Essigsäure-anhydrid[1]) und Benzoesäure-anhydrid[2]), mit denen man unter diesen Bedingungen einen hohen Veresterungsgrad erzielen kann.

2. Mit p-Toluolsulfochlorid (Tosylchlorid) in Gegenwart von Pyridin tritt eine Veresterung ein[3]) (vgl. auch Tabelle 2, S. 630). Dies lässt sich möglicherweise auf folgende Ursachen zurückführen:

Einmal wirkt Tosylchlorid in Gegenwart von Pyridin an sich abbauend auf die Cellulose. Dafür spricht, dass kleine Mengen Tosylchlorid, die stöchiometrisch zur Veresterung ausreichen würden (siehe Tabelle 3, S. 632), noch keine Reaktion hervorrufen, sondern erst in grossem Überschuss, wenn die Konzentration des Tosylchlorids für Abbau und Veresterung ausreichend ist. Ansatz 6b zeigt allerdings, dass bei Anwendung von 5 Mol Tosylchlorid bei 90° doch eine geringe Veresterung erzielt wird; aber hier wird der Celluloseabbau wahrscheinlich durch die hohe Temperatur begonnen, so dass die 5 Mol Tosylchlorid zum weiteren Abbau und zur Veresterung ausreichen. Bei Acetylierung und Benzoylierung, zu denen kein weitgehender Abbau der Faser nötig ist, genügen dagegen schon die den stöchiometrischen Verhältnissen entsprechenden Mengen der Säurechloride. Die gleiche Folgerung lässt sich aus dem Veresterungsversuch bei behinderter Quellung ziehen (siehe Tabelle 9, S. 638). Eine Veresterung wurde hier nicht erzielt, aber die Cellulose weitgehend abgebaut, was nur durch das Chlorid geschehen sein kann.

Ferner entsteht durch den Veresterungsvorgang Chlorwasserstoff aus dem Tosylchlorid und einer Hydroxylgruppe der Cellulose:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl + HO\text{–}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{–} = HCl + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2\text{–}O\text{–}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{–}$$

[1]) *A. L. Bernoulli, M. Schenk* und *W. Hagenbuch*, Helv. **13**, 547 (1930).
[2]) *A. L. Bernoulli, M. Schenk* und *F. Rohner*, Helv. **17**, 899 (1934).
[3]) *K. Hess* und *N. Ljubitsch*, A. **507**, 62 (1933).

dem man auch abbauende Wirkung zuschreiben muss. Er wird zwar nach seiner Bildung sofort an das Pyridin gebunden. Diese Bindung ist aber nur eine sehr lockere, da das gelöste Pyridinhydrochlorid einer Dissoziation nach folgendem Schema unterworfen ist:

$$C_5H_5N \cdot HCl = C_5H_5NH^{\cdot} + Cl' = C_5H_5N + H^{\cdot} + Cl' \text{ (resp. HCl)}.$$

Die Dissoziationskonstante beträgt nach *Hlasko*[1]) bei 25°:

$$K = 4 \times 10^{-6}.$$

Da das Pyridin stets in grossem Überschuss angewandt wurde, kann die Konzentration des Chlorwasserstoffs nur relativ klein sein. Dass er trotzdem abbauend wirkt, lässt sich aus den Versuchen mit Magnesiumoxyd schliessen (siehe Tabelle 4, S. 633), bei denen keine Veresterung erfolgte (dass Spuren eines veresterten Produkts gefunden wurden, lässt sich dadurch erklären, dass die geringfügigen abgebauten Mengen, die die Viscose von vornherein enthält, bereits mit dem Tosylchlorid reagieren). Einmal blockiert Magnesiumoxyd wahrscheinlich den Abbau der Cellulose durch das Säurechlorid, ferner aber bindet es den bei der Veresterung freiwerdenden Chlorwasserstoff:

$$MgO + 2\ HCl = MgCl_2 + H_2O$$

und entfernt ihn dadurch aus dem Reaktionsgemisch. Dieser Schluss wird durch die Ergebnisse der Tabelle 5 (siehe S. 634) erhärtet, bei denen der Abbau durch Pyridinhydrochlorid und die Veresterung in Gegenwart von Magnesiumoxyd voneinander getrennt vorgenommen wurden. Hier wird eine Veresterung erzielt, so dass die Cellulose bei Beginn der Hauptreaktion bis zu einem gewissen Grad abgebaut vorgelegen haben muss. Wir erhielten allerdings nur eine geringe Veresterung auf der Faser, da das Pyridinhydrochlorid unter diesen Bedingungen die Faser nur oberflächlich abbauen kann.

Man könnte sich auch vorstellen, dass der Chlorwasserstoff als Katalysator wirkt. Dagegen spricht aber folgender Umstand: Nach Tabelle 5 und 6 (siehe S. 634 und 635) gelingt die Veresterung bei vorher abgebauten Cellulosen auch in Gegenwart von Magnesiumoxyd. Ferner lassen sich Cellobiose und Glucose in Gegenwart von Magnesiumoxyd in der gleichen Zeit wie bei dessen Abwesenheit verestern.

Dass der Veresterungsvorgang selber durch das Magnesiumoxyd nicht gestört wird, beweisen erstens die Versuche mit abgebauten Cellulosen, die sich alle in Gegenwart von Magnesiumoxyd verestern lassen (siehe Tabelle 5, 6 und 7, S. 634, 635 und 636); zweitens die Veresterung von Glucose und Cellobiose, bei denen die Anwesenheit von Magnesiumoxyd ohne jeden Einfluss ist[2]) (ferner Tabelle 7.

[1]) *M. Hlasko*, Roczniki Chem. **17**, 11 (1937). — C. **1937**, II, 1150.
[2]) *A. L. Bernoulli* und *H. Stauffer*, Helv. **23**, 615 (1940).

S. 636); drittens die Benzoylierung der Cellulose (siehe Tabelle 8, S. 637), die gleichfalls auch in Gegenwart von Magnesiumoxyd möglich ist. Auch die Quellungsbedingungen werden durch die Anwesenheit des Magnesiumoxyds nicht geändert, denn einmal konnten wir während der ganzen Einwirkungsdauer eine starke Quellung der Faser beobachten, und dann müsste auch die Benzoylierung der Cellulose in Anwesenheit des Magnesiumoxyds unmöglich sein.

3. Abgebaute Cellulosen werden auch unter Umständen verestert, die bei der Viscose eine Veresterung unmöglich machen (Zusatz von Magnesiumoxyd). Bei den Hydrocellulosen nimmt die Menge der veresterten Produkte anfänglich mit steigender Kupferzahl des Ausgangsmaterials zu (siehe Tabelle 6, S. 635). Die Abnahme bei den hohen Kupferzahlen ist wohl nur scheinbar. Sie erklärt sich dadurch, dass sich mit steigendem Abbaugrad in höherem Masse alkohollösliche Ester bilden, die sich bei unseren Versuchsbedingungen der Messung entzogen. Der hohe Veresterungsgrad (ca. 3 Mol Säure pro $C_6H_{10}O_5$) kann dadurch vorgetäuscht werden, das stärker abgebaute Bestandteile des Ausgangsmaterials weitgehender verestert wurden.

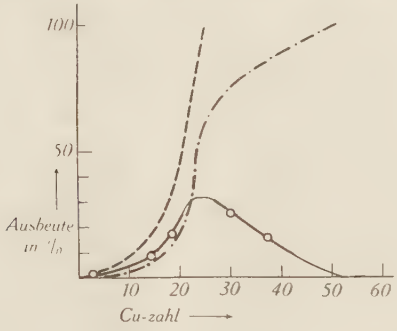



Fig. 1.

——— effektive Ausbeute alkoholunlöslicher Ester
– – – – vermutliche totale Ausbeute
–·–·– vermutliche Ausbeute alkohollöslicher Ester

Figur 1 zeigt einen Versuch, die wahren Ausbeuteverhältnisse zu veranschaulichen. Wir gingen dabei von folgenden Überlegungen aus: Das Ausgangsmaterial, das wir durch verschieden starken hydrolytischen Abbau der Cellulose erhielten, weist zwar eine bestimmte Kupferzahl auf, so dass man eine gewisse mittlere Kettenlänge definieren kann; es setzt sich aber bestimmt aus Ketten von verschiedener Länge zusammen. Manche werden noch zu lang sein, um verestert werden zu können, andere schon so kurz, dass sie bereits alkohollösliche Ester bilden, und nur eine gewisse Zahl wird gerade die günstige Länge haben, um einen alkoholunlöslichen Ester zu ergeben. Die ausgezogene Kurve entspricht dem von uns experimentell ge-

fundenen Ausbeuteanteil an alkoholunlöslichem Ester. Dort, wo sie ein Maximum hat, muss die zur Bildung alkoholunlöslicher Ester optimale Kettenlänge in maximaler Menge vorgelegen haben. Man kann dann sagen, dass die oben definierte mittlere Kettenlänge das zur Veresterung erforderliche Minimum erreicht hat. Eine 100-proz. Ausbeute kann hier aber nicht erwartet werden, da aus den oben angeführten Gründen ja nicht alle Ketten alkoholunlösliche Ester bilden können. Der hypothetische, gestrichelte Kurvenzug entspricht der Summe an Ausbeuten an alkohol-löslichen und -unlöslichen Estern. Er stellt aber gleichzeitig die Ausbeuteverhältnisse dar für den theoretischen Fall, dass durch den hydrolytischen Abbau stets nur Ketten von einheitlicher Länge erzielt werden könnten. Das würde heissen, dass mit zunehmender Kupferzahl einheitliche Produkte mit abnehmender Kettenlänge vorliegen würden, so dass wir aus unserer hypothetischen Kurve der totalen Ausbeuten auf einen Kettenlängebereich schliessen können, bei welchem die Tosylierung beginnt und nach dem die Entstehung alkohollöslicher Ester möglich wird. Die strichpunktierte Kurve, die sich aus der Differenz der Totalausbeute und der Ausbeute an alkoholunlöslichen Estern ergibt, entspricht schematisch der Ausbeute an alkohollöslichem Ester. Wir müssen aber darauf aufmerksam machen, dass sich diese letzte Kurve nicht asymptotisch dem Wert 100 % nähern kann, sondern dass sie diesen Wert irgendwo schneidet, weil wir mit steigendem Abbau mit dem Vorhandensein von Glucose rechnen müssen, welche ja unter den gegebenen Bedingungen Tetratosyl-ester bildet und so eine höhere Ausbeute vortäuscht. Aus unserm Kurvenbild kann man vorsichtig folgern, dass die für die Veresterung zulässige grösste Kettenlänge bei einem Wert liegt, dem eine Kupferzahl zwischen 3 und 25 (Maximum der Kurve), jedoch näher bei 25, entsprechen muss. Ausserdem kann man aus der Lage des Maximums schliessen, dass bei einer einheitlichen Kettenlänge entsprechend der Kupferzahl 25 oder leicht darüber alle Ester alkohollöslich sind.

Andere Verhältnisse liegen vor, wenn der Abbau während der Veresterung selber erfolgt. Dann können 100-proz. Ausbeuten an alkoholunlöslichen Estern erzielt werden. Denn wenn eine Kette die günstige Länge erreicht hat, wird sie verestert und entzieht sich dadurch weitgehend dem ferneren Abbau. Jedoch zeigen die Versuche von *Hess* und *Ljubitsch* und unsere eigenen, die bei hohen Temperaturen oder langer Reaktionszeit durchgeführt wurden, eine etwas kleinere Ausbeute; hier sind wahrscheinlich auch schon veresterte Ketten noch weiter abgebaut worden, so dass sie in alkohollösliche Ester übergingen und durch die Extraktion mit Methanol der Beobachtung entzogen wurden.

Beim Übergang zu den letzten Abbauprodukten der Cellulose sieht man, dass die Glucose unter den erwähnten Bedingungen vier

Tosylgruppen und ein Chloratom aufnimmt, also alle fünf Hydroxylgruppen besetzt werden, während bei der Cellobiose zwei bis drei freibleiben, möglicherweise infolge von sterischer Hinderung.

All das bis jetzt Gesagte lässt sich kurz so zusammenfassen: Bei der Cellulose ist die Tosylierungsmöglichkeit eine Funktion der Kettenlänge. Die Richtigkeit dieser Behauptung ist nun aber sehr unwahrscheinlich. Anschaulich gesprochen, würde sie folgendes bedeuten: Eine Hydroxylgruppe in der Mitte einer Cellulosekette „weiss", ob die nächste aldehydische Endgruppe 10 oder 100 Glucosereste von ihr entfernt ist; oder anders ausgedrückt: Eine endständige aldehydische Hydroxylgruppe könnte ihren Einfluss über mehrere Glucosereste hinweg übertragen und die mittelständigen Hydroxylgruppen, je nach der Entfernung, an der Tosylierung verhindern oder nicht. Solche Fernwirkungen sind aber in der Chemie unbekannt. Besser verständlich wäre dagegen, dass die Tosylierung nur dann gelingen könnte, wenn eine intramicellare Auflockerung der Cellulose stattgefunden hat, d. h. wenn die Räume zwischen den einzelnen, raumgitterartig angeordneten Ketten grösser geworden sind. Es bliebe dann freilich noch immer zu erklären, warum sich die Tosylgruppe so anders verhält als andere veresternde Gruppen, z. B. die Benzoyl- oder Acetylgruppe. Jedenfalls scheint für die Tosylierung eine blosse Quellung der Cellulose, die ja nur eine Aufweitung der intermicellaren Räume bedeutet, noch nicht zu genügen, sondern dass Auseinanderreissen der Ketten — senkrecht zur Kettenachse — muss so weit getrieben werden, dass sich dabei auch der Abbau der Kettenlänge nicht mehr verhindern lässt. Einen gewissen Hinweis in dieser Richtung könnte der Veresterungsversuch bei behinderter Quellung geben (siehe S. 638), bei dem die Cellulose abgebaut wurde, aber vermutlich keine intramicellare Auflockerung erfolgte. Die Frage, ob der Abbau der Kettenlänge die notwendige Vorbedingung oder nur eine unvermeidbare Nebenerscheinung der Tosylierung ist, liesse sich dann eindeutig entscheiden, wenn es gelänge, einzelne Celluloseketten intakt aus dem Raumgitterverband herauszunehmen und der Veresterung zu unterziehen. Erst dann hätte man eine saubere Trennung der beiden Einflüsse — Kettenlänge und Kettenabstand — erreicht.

Wenn die Tosylierung keine Funktion der Kettenlänge ist, so fallen auch die zur Fig. 1 gemachten Betrachtungen dahin. Sie lassen sich aber doch in gewissem Sinne aufrecht erhalten, wenn man annehmen darf, dass Abbaugrad und Dispergierungsgrad einigermassen parallel gehen. In diesem Fall hätte man auf S. 643 und 644 für das Wort Kettenlänge jedesmal „Dispergierungsgrad innerhalb der Micelle" einzusetzen.

Die Versuche von *Hess* und *Ljubitsch* zeigen, dass neben der Tosylierung auch eine Chloraufnahme stattfindet. Unsere Versuche

lieferten das gleiche Ergebnis. Die genannten Autoren erklären dies dadurch, dass die Tosylierung der dritten Hydroxylgruppe wesentlich langsamer als bei den beiden andern erfolgt. Deshalb tritt ihr gegenüber die Chlorierung in den Vordergrund. Jedoch konnten keine Präparate mit stöchiometrischen Verhältnissen zwischen Schwefel und Chlor dargestellt werden. Uns scheint, dass der Chlorgehalt der Ester mit steigendem Abbau zunimmt, so dass er in gewissem Sinne parallel damit verläuft, denn *Hess* erhielt besonders chlorreiche Ester bei hohen Temperaturen oder langen Reaktionszeiten, also unter Bedingungen, die einem weitgehenden Abbau günstig sind. Eine Erklärung findet diese Erscheinung vielleicht darin, dass die aldehydische Endgruppe in der 1-Stellung der Glucose und Cellobiose beim Behandeln mit Tosylchlorid stets chloriert wird. Analog kann man schliessen, dass die aldehydischen Endgruppen der Hydrocelluloseketten bei der Chlorierung bevorzugt werden. Diese Reaktion dürfte allein für die Entstehung der chlorarmen Ester verantwortlich sein. Mit fortschreitendem Abbau, z. B. durch höhere Temperaturen, muss dann auch mehr Chlor pro $C_6H_{10}O_5$ aufgenommen werden. Unter diesen Bedingungen verläuft daneben die Chlorierung der dritten Hydroxylgruppe nach *Hess* und *Ljubitsch*. Durch dieses Nebeneinanderlaufen von zwei Chlorierungsreaktionen lässt sich erklären, dass Schwefel und Chlor in keinem stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen.

Der topochemische Charakter aller Cellulosereaktionen scheint uns vermuten zu lassen, dass sowohl die Tosylierung als auch die Chlorierung vom reaktionskinetischen Standpunkt aus nicht nach einfachen Gesetzen verlaufen, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion und sterische Hemmnisse stark beeinflusst wird. Diese Betrachtungen dürften darauf hinweisen, dass man bei der Veresterung der Cellulose wohl kaum mit stöchiometrischen Zwischenstufen rechnen kann, sondern dass die Verhältnisse wesentlich komplizierter sind. Das legte uns auch den Verzicht nahe, den Veresterungsverlauf reaktionskinetisch zu verfolgen.

*Anhang:*

## Einige optische und elektrische Messungen an Tosyl--cellulose und Tosyl-cellobiose.

Anschliessend an unsere Untersuchungen über die Lichtabsorption und das Dipolmoment der Monochlor-tetratosyl-*d*-glucose[1]) machten wir die gleichen Bestimmungen an Tosyl-cellulosen und Tosyl-cellobiose. Als Lösungsmittel verwandten wir bei den Tosylcellulosen für beide Messungen Dioxan, denn es eignet sich für beide Untersuchungen, und die fraglichen Körper zeigen eine gewisse Löslich-

[1]) *A. L. Bernoulli* und *H. Stauffer*, Helv. **23**, 615 (1940).

keit darin. Wir untersuchten ferner die Lichtabsorption der Tosylcellobiose in Alkohol. Von einer Messung ihres Dipolmoments wurde abgesehen, da wir diese Verbindung nicht genügend rein darstellen konnten.

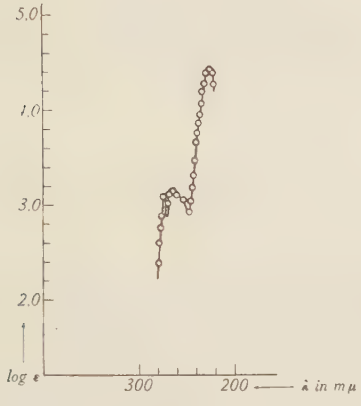



Fig. 2.
Tosyl-cellulose in Dioxan
Ansatz 4 (Tab. 2)
14,35 % S 0,29 % Cl

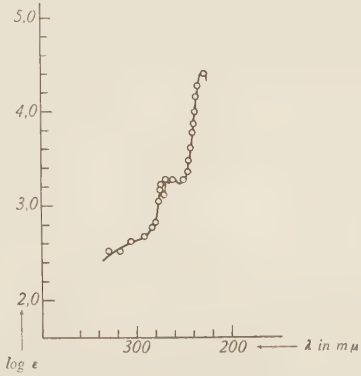



Fig. 3.
Tosyl-cellulose in Dioxan
Ansatz 3 (Tab. 2)
13,84 % S 0,93 % Cl

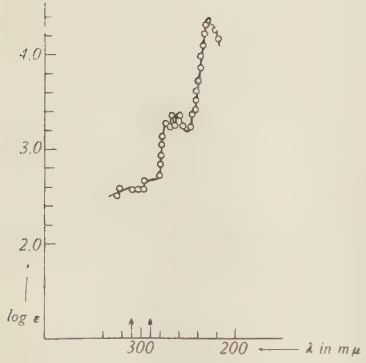



Fig. 4.
Tosyl-cellulose in Dioxan
Ansatz 5 (Tab. 2)
13,01 % S 6,60 % Cl

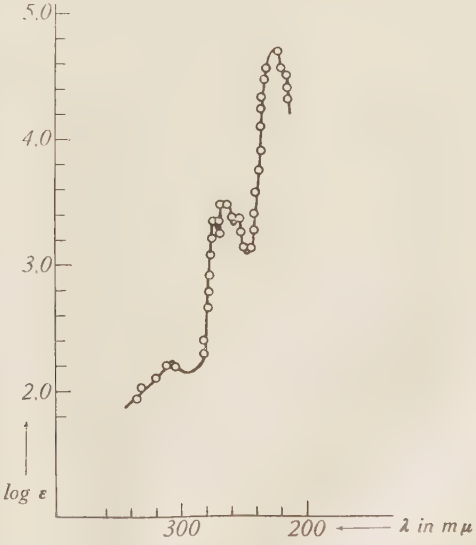



Fig. 5.
Tosyl-cellobiose in Alkohol

## 1. Lichtabsorption.

Die Absorptionsspektren wurden nach der früher[1]) angegebenen Methode aufgenommen. Die Figuren 2, 3, 4 und 5 zeigen die erhaltenen Absorptionskurven. Der Berechnung der Extinktionskoeffizienten legten wir die Annahme zugrunde, dass in den Ansätzen 3 und 4 angenähert eine Ditosyl-cellulose (geringer Chlorgehalt) und in Ansatz 5 eine Monochlor-ditosyl-cellulose vorliegen. Es gaben sich dann, bezogen auf $C_6H_{10}O_5$ folgende Molekulargewichte:

Ansätze 3 und 4 . . M = 470
Ansatz 5 . . . . . M = 489

Das Molekulargewicht der Monochlor-tetratosyl-cellobiose beträgt

M = 977

Diskussion der Ergebnisse: Die Absorptionskurve der Chlor-tosyl-cellobiose ist beinahe identisch mit der der Chlor-tosyl-glucose[1]). Diejenigen der Tosyl-cellulosen zerfallen gleichfalls in drei Gebiete, ausgenommen diejenige des Esters 4, bei der die langwelligste Absorptionsbande fehlt. Die Banden liegen bei denselben Wellenlängen wie bei Glucose-ester, die Extinktionskoeffizienten sind entsprechend dem kleineren Tosylgehalt etwas erniedrigt.

Wir haben schon in der früheren Arbeit[1]) die Ansicht geäussert, dass die langwelligste Bande wahrscheinlich dem Halogen zuzuordnen ist. Die Kurven der Tosyl-cellulosen bestätigen diese Auffassung. Man sieht, dass mit steigendem Halogengehalt der Ester die erste Bande sich mehr und mehr ausprägt. Ester 4 zeigt sie, entsprechend seinem äusserst geringem Chlorgehalt (0,29 % Cl) noch nicht. In Ester 3 (0,93 % Cl) ist sie bereits durch eine Inflexion bei 306 m$\mu$ angedeutet. Bei Ester 5 (6,60 % Cl) deutet sich neben einer ausgeprägten Bande zwischen 330 und 300 m$\mu$ eine weitere bei 290 m$\mu$ an.

Zusammenfassend kann man folgendes sagen: Die Lichtabsorption der untersuchten Cellulose-ester zeigt, dass sie dem gleichen Konstitutionstypus angehören müssen, wie das Glucose-tosylat, d. h. es wäre hier ein experimenteller Beweis erbracht, dass der Schwefelgehalt dieser Körper wirklich auf eine Veresterung durch die Tosylgruppe (Benzolbanden der Absorptionskurve) zurückzuführen ist. Da sich diese Verbindungen kaum verseifen lassen, konnte man bisher nur aus Analogiegründen auf eine Veresterung schliessen.

## 2. Dipolmoment.

Die Dipolmomentbestimmung des Cellulose-tosylats, das wir nach Ansatz 3 der Tabelle 2 erhielten, ergab folgende Messergebnisse:

[1]) *A. L. Bernoulli* und *H. Stauffer*, Helv. **23**, 615 (1940).

Tabelle 11.

Dipolmoment der Tosyl-cellulose (Ansatz 3).

Lösungsmittel: Dioxan ($d_1 = 1{,}0360$; $\varepsilon_1 = 2{,}263$)

| | |
|---|---|
| Einwage Ester g | 0,00705 |
| Einwage Dioxan g | 31,030 |
| Mole Ester | 0,000 0150 |
| Mole Dioxan | 0,3524 |
| $\varepsilon$ | 2,326 |
| d | 1,0362 |

$P_E$[1]) $= 110$; $P_A = 10$; $P_0 = 20\,650$.

$\mu = \mathbf{30{,}4 \times 10^{-18}}$ **e. s. E.**

*Zusammenfassung der Ergebnisse.*

1. Es wurde gezeigt, dass zwischen Tosylierung und Abbau der Cellulose ein Zusammenhang bestehen dürfte. Dafür sprechen folgende Tatsachen:

a) p-Toluolsulfosäure-anhydrid verestert Cellulose nicht.

b) Tosylchlorid verestert nur, wenn es in grossem Überschuss in Gegenwart von Pyridin angewandt wird. Die Anwesenheit von Magnesiumoxyd (Verhinderung des Abbaus) macht die Veresterung unmöglich.

c) Cellulose, die vor der Veresterung durch Pyridinhydrochlorid in Pyridin abgebaut wurde, lässt sich auch in Gegenwart von Magnesiumoxyd verestern.

d) Abgebaute Cellulosen, Cellobiose und Glucose lassen sich mit und ohne Magnesiumoxyd verestern.

Es konnte aber nicht entschieden werden, ob für die Tosylierung wirklich eine Verkürzung der Kettenlänge Vorbedingung ist oder ob diese nur als Begleiterscheinung der eigentlichen Reaktionsbedingungen, z. B. des Dispergierungsgrades, auftritt.

2. a) Die Veresterungsbedingungen der abgebauten Cellulosen wurden besonders untersucht. Die Esterausbeute geht mit steigender Kupferzahl des Ausgangsmaterials durch ein Maximum. Die fallenden Ausbeuten bei hohen Kupferzahlen erklären sich aus unseren Versuchsbedingungen durch das Auftreten von alkohollöslichen Estern.

b) Die Veresterung der Cellobiose führte zu einem Körper, der der Monochlor-tetratosyl-cellobiose am nächsten kommt.

3. Die Lichtabsorption der Chlor-tosyl-cellobiose und einiger Tosyl-cellulosen wurde untersucht; von einer Tosyl-cellulose wurde das Dipolmoment gemessen.

[1]) Aus den Atomrefraktionen nach *Landolt-Börnstein* (5. Auflage) berechnet.

## Curriculum vitae.

Ich, Hans Stauffer, von Eggiwil (Bern) und Basel, wurde am 22. September 1910 in Bern geboren als Sohn des Ernst Stauffer, kaufmännischer Angestellter, und Ida Stauffer geb. Scheidegger. Meine Mutter ist im Jahre 1938 gestorben. Mein Vater lebt jetzt in Basel.

Von 1917 bis 1921 besuchte ich die Primarschule, und zwar zunächst in Bern, dann in Moutier (Bern), wohin meine Eltern für zwei Jahre übersiedelten, und ab 1919 in Basel. 1921 trat ich in die Untere Realschule in Basel ein und beschloss im Frühjahr 1929 meine Schulzeit mit der Maturität an der Oberen Realschule.

Anschliessend begann ich an der Universität Basel das Studium der Chemie. Zunächst arbeitete ich im Laboratorium der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Fr. Fichter und bestand im Juli 1932 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Hierauf setzte ich meine Studien an der Anstalt für organische Chemie bei Herrn Prof. H. Rupe fort und bestand im Oktober 1934 das Vorexamen in organischer Chemie. Dann begann ich an der physikalisch-chemischen Anstalt auf Anregung von Herrn Prof. A. L. Bernoulli meine Dissertation.

Von Oktober 1934 bis Oktober 1939 war ich an dieser Anstalt Unterrichtsassistent und bin seitdem am gleichen Institut I. Assistent.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Übungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Bernoulli †, Buchner, Bürki, Erlenmeyer, Fichter, Hagenbach, Hunziker, Kuhn, Mohler, Ruggli, Rupe, Senn, Spiro †, Veillon †, Vischer, Wehrli und Zickendraht.

Ausserdem habe ich 880 Tage Militärdienst geleistet.

Meinem hochverehrten verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli, bin ich zu grossem Dank verpflichtet für die Anregung und Förderung meiner Dissertation. Ebenso möchte ich an dieser Stelle auch Herrn Prof. Dr. W. Kuhn für das stete Interesse danken, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Basel, den 20. April 1941.